ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 2

МАРТ–АПРЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1955

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

Г. Б. БОКИЙ и С. С. БАЦАНОВ

КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В течение ряда последних лет на кафедре кристаллографии и кристаллохимии МГУ и в лаборатории кристаллохимии ИОНХ АН СССР развивается новый, кристаллооптический метод определения строения комплексных соединений [1, 2, 3]. Этот метод позволяет достаточно надежно определять геометрическую конфигурацию, а в ряде случаев — и межатомные расстояния во внутренней сфере комплексных соединений.

Суть определения геометрической конфигурации состоит в сравнении экспериментально измеренных показателей преломления комплексного соединения с теоретически рассчитанными (по рефракциям) для различных его изомерных форм. Вычисление показателей преломления производится по формуле Лорентца-Лоренца, разрешенной относительно n^2. Таким образом, для вычисления показателей преломления комплексных соединений необходимо знать их рефракции.

Молярные рефракции ионных соединений в кристаллическом состоянии в первом приближении аддитивно слагаются из ионных «кристаллических» рефракций, как было показано нами в предыдущих работах [1, 3]. Поэтому для вычисления рефракций комплексных соединений — электролитов — достаточно знать рефракции соответствующих ионов.

Рефракции катионов определены Фаянсом [4] для газообразного состояния. Поскольку изменениями рефракций катионов при изменении поляризационных условий можно пренебречь, значения Фаянса могут быть прямо использованы для вычисления молярных рефракций твердых солей, в частности, для солей с комплексным анионом. Рефракции простых анионов для кристаллического состояния приведены в цитированных выше наших работах — они были определены по данным для кристаллов солей щелочных металлов. Рефракции комплексных ионов можно вычислить по координатным рефракциям [5], например рефракция иона $[PtX_6]$ равна трем рефракциям координат X — Pt — X, рефракция иона $[PtX_5Y]$ равняется сумме двух рефракций координат X—Pt—X и одной рефракции координаты X—Pt—Y и т. д. Рефракции координат для соединений двух- и четырехвалентной платины и трехвалентного кобальта опубликованы нами ранее [6]; в настоящей статье приведены экспериментальные данные, по которым были рассчитаны координатные рефракции четырехвалентной платины. Следует еще отметить, что формула Лорентца-Лоренца, по которой рассчитываются рефракции, строго применима лишь для изотропных сред и для показателей преломления, экстраполированных на бесконечно длинную волну света. Поскольку кристаллы почти всех приведенных в данной статье соединений оптически анизотропны, в формулу рефракции мы подставляли усредненный по формуле $\bar{n} = \sqrt[3]{n_g \cdot n_m \cdot n_p}$ показатель преломления, экстраполированный для $\lambda = \infty$ по измеренной дисперсии.

Настоящая статья посвящена определению геометрической конфигурации комплексных соединений четырехвалентной платины. Для этой

цели нами была измерена дисперсия показателей преломления ряда комплексных соединений четырехвалентной платины и рассчитаны показатели преломления для $\lambda = \infty$. Плотности большинства соединений были измерены в лаборатории М. М. Якшина, который любезно предоставил нам соответствующие данные; плотности нескольких соединений были нами измерены самостоятельно пикнометрическим методом.

В табл. 1 приводятся данные по дисперсии показателей преломления соединений четырехвалентной платины. Экстраполяция проводилась по графическому методу Вульфа [7].

Таблица 1

Формула соединения	$n \backslash \lambda$	486	520	555	589	620	656	∞
$(NH_4)_2PtCl_6$	n_m	1,878	1,863	1,853	1,843	1,836	1,830	1,713
$Pt(NH_3)_2Cl_4$-цис	n_g	2,040	2,020	2,006	1,994	1,985	1,977	1,820
	n_m	1,909	1,893	1,882	1,870	1,863	1,855	1,716
	n_p	1,877	1,862	1,852	1,842	1,835	1,829	1,712
$Pt(NH_3)_2Cl_4$-транс	n_g	2,047	2,027	2,013	2,002	1,992	1,984	1,826
	n_m	1,889	1,878	1,867	1,856	1,849	1,843	1,717
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl \cdot H_2O$-транс	n_g	1,909	1,893	1,882	1,870	1,863	1,855	1,716
	n_m	1,806	1,792	1,782	1,772	1,766	1,761	1,654
	n_p	1,720	1,709	1,701	1,694	1,689	1,684	1,593
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$-транс	n_g	2,042	2,022	2,008	1,996	1,987	1,979	1,821
	n_m	1,773	1,761	1,753	1,745	1,739	1,735	1,635
$Pt(NH_3NO_2)_2Cl_2$	n_m	1,815	1,803	1,793	1,784	1,777	1,771	1,655
$K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$-цис	n_g	1,918	1,902	1,891	1,879	1,872	1,864	1,728
	n_m	1,822	1,809	1,800	1,791	1,784	1,779	1,666
	n_p	1,768	1,756	1,748	1,740	1,734	1,729	1,628
$K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$-транс	n_g	1,822	1,809	1,800	1,791	1,784	1,779	1,666
	n_m	1,792	1,778	1,769	1,761	1,755	1,750	1,645
	n_p	1,749	1,737	1,728	1,720	1,715	1,711	1,609
$K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$-цис	n_g	1,844	1,830	1,820	1,810	1,803	1,797	1,676
	n_m	1,787	1,773	1,764	1,756	1,750	1,745	1,640
	n_p	1,753	1,741	1,732	1,724	1,719	1,715	1,613
$K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$-транс	n_g	1,813	1,800	1,790	1,780	1,774	1,768	1,651
	n_m	1,757	1,746	1,738	1,730	$1{,}724_5$	1,720	1,618
	n_p	1,741	1,731	1,723	1,716	1,711	1,706	1,614

По экспериментальным данным нами были рассчитаны координатные рефракции для соединений четырехвалентной платины. При расчетах использовались ионные рефракции, опубликованные нами [3], и рефракция кристаллизационной воды по работе Бацанова [8]. При вычислении рефракции координаты NH_3—Pt—NO_2 из данных для динитродиаммин-дихлорида платины учитывалось образование водородной связи NH...O между атомами кислорода нитрогруппы и водорода аммиака и была взята соответствующая поправка (0,38 см^3) [8].

Используя данные табл. 2, можно провести определение геометрической конфигурации ряда хлораммиачных и хлорнитритных соединений четырехвалентной платины. Соответствующие расчеты приведены в табл. 3.

Таблица 2

Координата	Исходное соединение	M	d	$\bar{n}_{\infty}$	$R^{\infty}_{\text{соед.}}$	$R^{\infty}_{\text{коорд.}}$	
Cl—Pt—Cl	K_2PtCl_6 $(NH_4)_2PtCl_6$	486,16 444,05	3,474 3,065	$1{,}722_5$ 1,713	55,42 56,79	16,97 16,84	16,90
Cl—Pt—NH_3	$Pt(NH_3)_2Cl_4$-цис	371,06	3,420	1,750	44,20	13,65	
NH_3—Pt—NH_3	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$-транс	405,18	2,927	1,695	53,21	9,83	
NH_3—Pt—NO_2	$Pt(NH_3NO_2)_2Cl_2$	392,14	3,040	1,655	45,86	14,29	
NO_2—Pt—NO_2	$K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$-транс	528,37	3,140*	1,628	59,72	19,16	
NO_2—Pt—Cl	$K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$-цис $K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$-цис	528,37 517,82	3,156* 3,226	1,643 1,673	60,54 60,17	18,44 18,56	18,50

* Измерено нами.

Таблица 3

Формула соединения	M	d	$\bar{n}^2_{\text{оп.}}$	R_{∞}	$\bar{n}^2_{\text{выч.}}$	Δn^2_{∞}
$Pt(NH_3)_2Cl_4$-транс	371,06	3,508	3,071	цис 44,16 транс 43,63	3,150 3,106	0,079 0,035
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$-транс	405,18	2,927	2,871	цис 53,71 транс 53,19	2,902 2,872	0,031 0,001
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl\cdot H_2O$-транс	406,16	2,877	2,741	цис 52,24 транс 51,98	2,762 2,748	0,021 0,007
$K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$-цис	517,82	3,226	2,799	цис 59,82 транс 59,06	2,785 2,746	0,014 0,053
$K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$-транс	517,82	3,151	2,689	цис 60,00 транс 59,06	2,725 2,683	0,036 0,006
$K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$-цис	528,37	3,156	2,699	цис 60,78 транс 59,72	2,710 2,663	0,011 0,036

Из табл. 3 видно, что во всех примерах квадрат показателя преломления, вычисленного, исходя из соответствующего реальному строению предположения, лежит гораздо ближе к экспериментальной величине, чем вычисленный для противоположного случая. Следовательно, сопоставлением рассчитанных и экспериментально измеренных показателей преломления можно определить геометрическую конфигурацию комплексных соединений четырехвалентной платины.

Последнее соединение, приведенное в табл. 3, недавно синтезировано в лаборатории А. В. Бабаевой, и кристаллооптический метод является первым физико-химическим методом, доказавшим строение этого интересного комплексного соединения.

В заключение статьи укажем преимущества кристаллооптического метода: во-первых, это быстрота решения структурных вопросов (вся

работа проводится в 1—2 дня); во-вторых, нетребовательность к качеству исследуемого образца (этим методом можно исследовать мелкие, плохо образованные кристаллы и аморфные порошки).

Указанные достоинства рефрактометрического метода, наряду с достаточной надежностью решения структурных вопросов, позволяют надеяться, что он со временем станет одним из рабочих методов химиков-комплексников. Рефрактометрический метод может применяться также и для решения теоретических вопросов; он, например, позволяет подойти к количественной оценке транс-влияния [6].

ВЫВОДЫ

Кристаллооптический метод определения строения комплексных соединений распространен на область соединений четырехвалентной платины. Впервые определено строение недавно синтезированного А. В. Бабаевой соединения $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$, оказавшегося цис-изомером.

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
27. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Бокий и С. С. Бацанов, Вестник МГУ 2, 147 (1952).
2. Г. Б. Бокий и С. С. Бацанов, Вестник МГУ 9, 89 (1952).
3. Г. Б. Бокий и С. С. Бацанов, Вестник МГУ 10, 87, (1954).
4. K. Fajans, Z. phys. Chem. (B) 24, 103 (1934).
5. М. М. Якшин, Изв. сектора платины 21, 146 (1948).
6. Г. Б. Бокий и С. С. Бацанов, ДАН 95, № 6, 1205 (1954).
7. P. Wulf, Z. phys. Chem. (B) 21, 368 (1933).
8. С. С. Бацанов, Вестник МГУ 9, 95 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 2

С. П. ЖДАНОВ, Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ, Д. И. ЛЕВИН

О СТРУКТУРЕ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В СВЯЗИ С ЯВЛЕНИЕМ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ

СООБЩЕНИЕ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ *

При обработке натриевоборосиликатных стекол определенного состава различными кислотами можно изготовить пористые стекла, строение которых (размер и форма пор, внутренняя поверхность) зависит от состава исходных стекол, их тепловой истории, концентрации кислоты, крупности обрабатываемых кусков стекла, температуры обработки и т. п. [2, 3]. Целью излагаемого ниже исследования являлось установление связи между структурой пористых стекол и их опалесценцией Поэтому подготовка образцов и условия их выщелачивания по возможности стандартизировались, вариировалась лишь тепловая обработка исходных стекол, ответственная для данного состава за получение в той или иной степени опалесцирующих и вполне прозрачных стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Строение пористых стекол изучалось тремя независимыми методами: адсорбционным, методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и электронно-микроскопическим. Так как задача исследования строения высокодисперсных веществ является весьма сложной, то применение одновременно нескольких различных методов, каждый из которых обладает специфическими достоинствами и недостатками, должно было обеспечить надежность сделанных в результате исследования выводов.

1. Адсорбционный метод

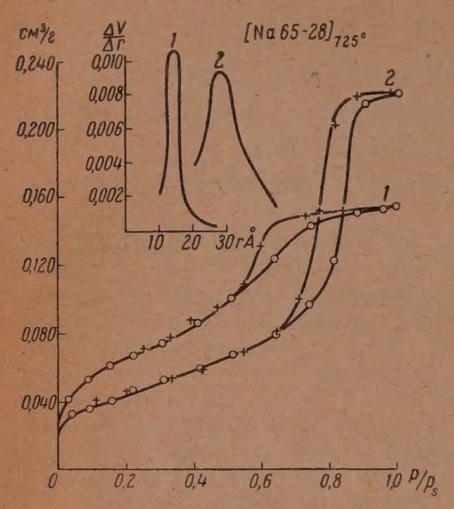
Адсорбционный метод исследования структуры пористых тел является одним из простых и широко распространенных методов [4—6]. На основании изотермы адсорбции и десорбции могут быть определены основные элементы структуры пористых адсорбентов, т. е. общий объем пор, поверхность пор и их эффективные радиусы.

Первые работы одного из авторов [3] показали, что структура пористых стекол в том виде, в каком они получаются после обработки исходных стекол кислотами, определяемая по изотермам сорбции паров, в большинстве случаев не зависит от состояния опалесценции исходного стекла. Дальнейшие исследования показали, однако, что при некоторых условиях возможно выявить значительные различия в структуре пористых стекол, получаемых из опалесцирующего и неопалесцирующего стекла. Различия эти обнаруживаются после обработки пористых стекол щелочью и находятся в связи со структурой исходных натриевоборосиликатных стекол [7]. Ранее выполненные исследования относились к стеклу состава Na 70—23**. В настоящем разделе статьи приводятся материалы, касающиеся стекол Na 75—20, Na 65—28 и Na 65—30.

* Первое сообщение авторов, посвященное исследованию опалесценции натриевоборосиликатных стекол [1].

** Принятые обозначения: первая цифра обозначает молекулярное содержание в процентах кремнезема, вторая — борного ангидрида, а остальное содержание составляет окись натрия.

Путем выдерживания стекол при температурах 650 и 725° были получены опалесцирующие и неопалесцирующие образцы стекол. Пористые стекла получались обработкой порошка стекла в 3 N HCl при 50° *. Для всех образцов пористых стекол были измерены изотермы адсорбции и десорбции паров метилового спирта при 15° до того, как они были обработаны



Фиг. 1. Изотермы адсорбции метилового спирта до (кривая 1) и после (кривая 2) обработки щелочью

Фиг. 2. Изотермы адсорбции метилового спирта до (кривая 1) и после (кривая 2) обработки щелочью

0,5 N KOH и после обработки 0,5N KOH в течение часа. Типичные изотермы, относящиеся к образцам, полученным из неопалесцирующих и из опалесцирующих стекол, даны на фиг. 1 и 2.

В табл. 1 приведены рассчитаные по изотермам величины общих объемов пор, поверхности и наиболее вероятных радиусов пор для всех исследованных стекол до и после обработки щелочью.

Из фиг. 1—2 и данных табл. 1 можно видеть, что обработка пористых стекол 0,5N KOH во всех случаях приводит к увеличению общих объемов пор и их радиусов, но сопровождается уменьшением адсорбционной способности при малых относительных давлениях, а значит, и величины поверхности. При этом нельзя не заметить, что пористые стекла, полученные из опалесцирующих и неопалесцирующих исходных стекол одного и того же состава, дают продукты, резко различающиеся по своим свойствам и структуре.

В первом случае обработка щелочью пористых стекол приводит к получению весьма крупнопористых продуктов и сопровождается значительным сокращением величины поверхности**. Капиллярная конденсация начинается на таких продуктах только при p/p_s, близких к единице, а изотерма не обнаруживает второй точки перегиба в области капиллярной конденсации. При промывании водой порошка стекла после обработки щелочью последняя легко удаляется из толщи зерен порошка, и уже через 2—3 часа следы щелочи не обнаруживаются по фенолфталеину.

* В дальнейшем для обозначения пористых стекол, получаемых из стекол разного состава, закаленных от разных температур, мы будем пользоваться сокращенным выражением, вроде [Na 70—23]$_{725°}$. В этом выражении в скобках — состав исходного стекла, за скобками температура, от которой было закалено исходное стекло.

** Исключением является стекло [Na 65—30]. При обработке щелочью в этом случае, очевидно, остается значительное количество тонких пор наряду с образованием очень крупных пор, характерных для всех опалесцирующих стекол.

Во втором случае при обработке щелочью пористых стекол радиусы пор увеличиваются незначительно, а величина поверхности уменьшается очень мало. На изотермах имеет место вторая точка перегиба, а область капиллярной конденсации ограничена некоторыми верхними значениями p/p_s, меньшими, чем единица. Щелочь удаляется при промывании порошка стекла водой очень медленно — только через несколько суток. Следует подчеркнуть, что по своим свойствам и характеру структуры сравниваемые пористые стекла до обработки их щелочью были весьма близкими (см. 3—5 графы, табл. 1).

Таблица 1

Состав исходного стекла	Состояние исходного стекла	До обработки щелочью: общий объем пор в см³/г	До обработки щелочью: поверхность в м²/г	До обработки щелочью: преоблад. радиусы пор в Å	После обработки щелочью: общий объем пор в см³/г	После обработки щелочью: поверхность в м²/г	После обработки щелочью: преоблад. радиусы пор в Å
Na 75-20	Неопалесцирующее	0,143	260	13	0,166	228	20
	Опалесцирующее	0,109	213	10	0,348*	38	~300
Na 65-28	Неопалесцирующее	0,153	198	15	0,220	140	28
	Опалесцирующее	0,146	232	11	0,200*	26	~300
Na 65-30	Неопалесцирующее	0,247	300	18	0,364	246	28
	Опалесцирующее	0,244	280	34	0,458*	212	~300

* Равновесие при $p/p_s = 1$ устанавливалось очень медленно и возможно, что в этих опытах предельная величина сорбции не была достигнута при выдерживании в течение 24 час.

Интерпретация полученных результатов встречает большие затруднения, если представить себе, что увеличение радиусов пор и их общего объема при действии щелочи на пористые стекла происходит в результате постепенного расширения пор за счет растворения SiO_2, образующего их стенки, и допустить, что жесткий скелет пористых стекол во всей своей массе образован кремнеземом одинаковой природы, а поры распределены в нем равномерно. Против подобных представлений могут быть выдвинуты следующие возражения: 1) в случае равномерного расширения пор при растворении SiO_2, образующего их стенки, поверхность пор должна была бы увеличиваться, а не уменьшаться, как это в действительности имеет место; 2) объем пор возрастает не пропорционально квадрату радиуса, а в значительно меньшей степени; 3) значительные различия в растворимости кремнезема стенок пор в случае опалесцирующих и неопалесцирующих стекол не могут быть объяснены; 4) толщина стенок пор пористых стекол не может быть настолько значительной, чтобы расширение пор и увеличение их радиусов при действии щелочи от 10 до 300 Å не привело к разрушению всей пористой структуры в целом.

Результаты опытов находят удовлетворительное объяснение, если представлять пористые стекла образованными сочетанием двух структур: более грубой структуры кремнеземистого скелета т. е. той части структуры исходного стекла, которая была образована преимущественно кремнеземом и осталась почти неизменной при действии кислот, и тонкой вторичной структуры, существующей внутри ячеек скелета [3]. Эта вторичная структура построена из тонкодисперсной гидратированной кремнекислоты; она образовалась в процессе взаимодействия натриевоборосиликатных

стекол с кислотами [1]. Логично предположить, что скорость растворения в щелочи тонкодисперсной кремнекислоты во много раз должна превышать скорость растворения стеклообразного кремнезема стенок грубо ячеистого скелета. Уже при сравнительно кратковременном действии $0,5N$ KOH на холоду тонкая структура пор может оказаться полностью разрушенной, в то время как структура грубо ячеистого скелета за тот же промежуток времени не подвергнется сколько-нибудь существенным изменениям. При промывании водой пористых стекол после обработки их щелочью продукты реакции, накопленные внутри ячеек скелета, извлекаются, а полученный пористый продукт сохраняет все особенности структуры кремнеземистого скелета.

При такой трактовке структуры пористых стекол и механизма действия щелочи разрушение тонкой структуры должно сопровождаться резким увеличением радиусов пор и уменьшением их поверхности при увеличении объема пор, т. е. должны наблюдаться явления, которые выше и были отмечены. Таким образом, обработка пористых стекол раствором щелочи позволяет выявить и сделать доступной для адсорбционных исследований структуру кремнеземистого скелета, замаскированную в пористых стеклах тонкой структурой вторичного происхождения. Эта тонкая структура, очевидно, совершенно не связана с явлением опалесценции исходных стекол, что же касается структуры кремнеземистого скелета, то она, как об этом свидетельствуют выше приведенные и ранее полученные материалы [3, 7], находится в тесной связи с состоянием опалесценции натриевоборосиликатных стекол.

2. Метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами

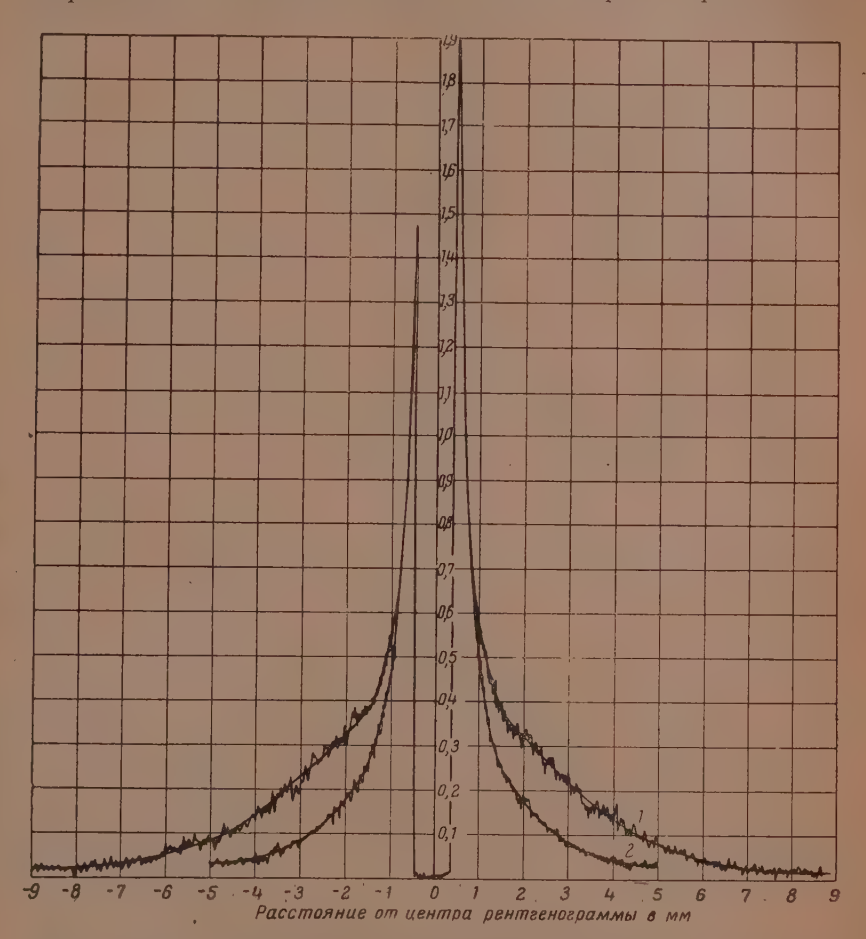
Метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами позволяет выявить наличие областей неоднородности в исследуемом веществе размером примерно от 20 до 1000 Å и выше. Теория метода, экспериментальная техника, а также первые попытки его применения к пористым стеклам описаны ранее [8—10]. В результате специального исследования, заключавшегося в наблюдении за влиянием на диффракционную картину искусственного расширения пор, было установлено, что в случае пористых стекол рассеяние под малыми углами почти всегда обуславливается порами, радиус которых и определяется при обработке диффракционных картин [11].

Для исследования вопроса о влиянии тепловой обработки исходных натриевоборосиликатных стекол на строение получающихся из них при действии кислот пористых продуктов были взяты стекла шести различных составов: Na 75—20, Na 70—24, Na 70—23, Na 65—30, Na 65—28 и Na 60—30. Каждое из них прогревалось в течение 2 час. при температурах, различавшихся между собой на 5—20°, при меньшей из которых мы стремились получить максимальную опалесценцию стекла, а при большей — полный переход его в прозрачное состояние. Температуры эти, измерявшиеся с точностью до $\pm 3°$, зависели от состава стекол, а также от предыдущей тепловой истории стекла. После прогревания все стекла измельчались и обрабатывались в $3N$ растворе HCl в стандартных условиях. Рентгеносъемка велась при помощи аппаратуры, описанной ранее [10]*.

На фиг. 3 приведены микрофотометрические кривые пористого стекла $[\text{Na } 70{-}23]_{700°}$ до и после дополнительной обработки его щелочью; они показывают, что в отличие от результатов сорбционного исследования крупнопористая структура, вызывающая интенсивное рассеяние под самыми малыми углами (совпадающие между собой участки кривых), фиксируется при помощи рентгеновских лучей не только после, но и до обработки

* Подготовка образцов и рентгенографическое исследование проведены студентом-дипломантом Н. Г. Минаевым.

щелочью пористого образца. Обе кривые отличаются лишь при наибольших углах, т. е. рассеянием высокодисперсной вторичной структурой. В то же время удаление этой высокодисперсной части увеличивает общую интенсивность рассеяния, определяемую по экспозиции, иногда в несколько десятков раз, что говорит о резком возрастании разности между электронными плотностями стенок основного каркаса кремнеземистого



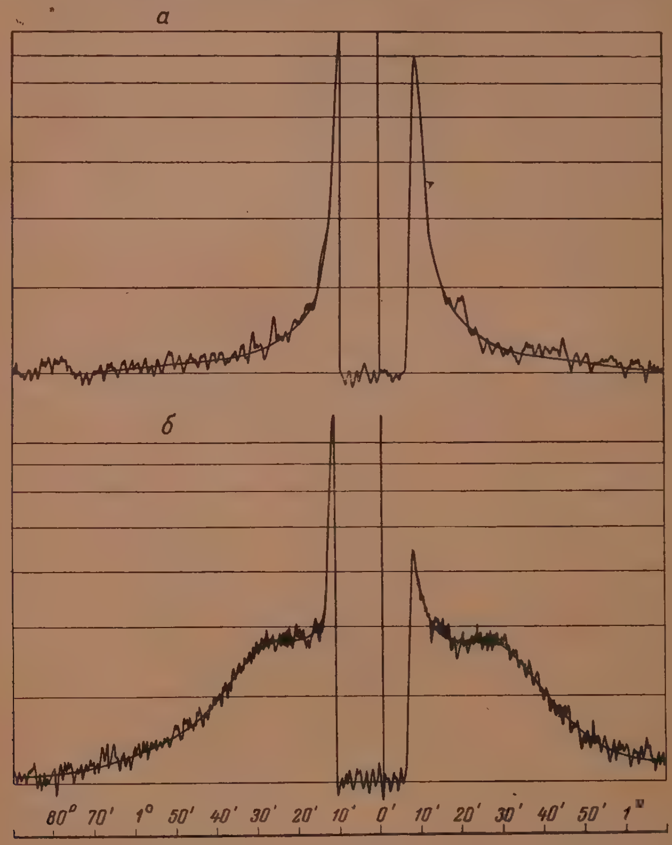
Фиг. 3. Микрофотометрические кривые пористого стекла [Na 70—23]$_{700°}$ до (*1*) и после (*2*) его обработки 0,5 *N*KOH

скелета и каналов, освободившихся от вторичной кремнекислоты. Этот результат, во-первых, убедительно подтвердил результаты сорбционного исследования [3] и, во-вторых, позволил использовать действие щелочи для сокращения экспозиции, так как в настоящем исследовании нас интересовала структура основного каркаса, а не вторичной кремнекислоты. Поэтому все пористые стекла перед рентгенографированием обрабатывались щелочью, промывались и просушивались.

Микрофотометрические кривые всех образцов чрезвычайно ясно иллюстрируют основной результат рентгенографического исследования: с исчезновением у исходных стекол опалесценции (при более высокой температуре) резко меняется и структура кремнеземистого скелета пори-

стого стекла, в котором крупные каналы или ячейки в случае опалесцирующих исходных стекол заменяются более тонкими каналами для прозрачных стекол. Это видно, например, при сравнении микрофотометрических кривых пористых стекол [Na 70—23]$_{700°}$ и [Na 70—23]$_{705°}$ (фиг. 4).

Резкое падение кривой рассеяния при очень малых углах ($\sim 10'$) свидетельствует о крупнопористом строении стекла, поры которого не являются плотно упакованной системой, медленное же падение этой кри-



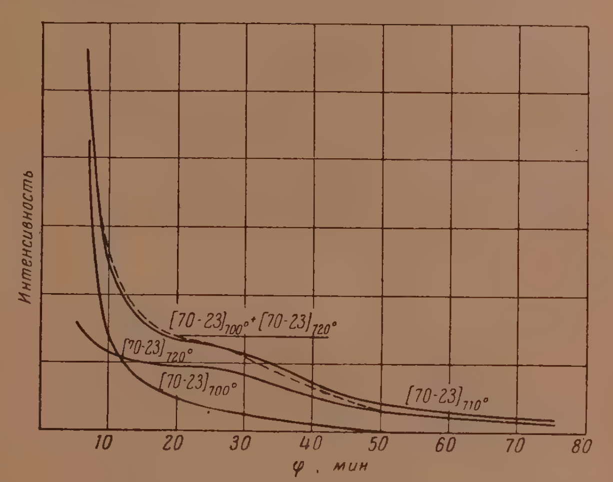
Фиг. 4. Микрофотометрические кривые пористых стекол: *а* — [Na 70—23]$_{700°}$; *б* — [Na 70—23]$_{705°}$

вой, когда она достигает углов $\sim 1{,}5°$, говорит о мелкопористом строении стекла, а наличие перегибов или максимума, отчетливо выявляющегося после внесения коллимационной поправки, указывает на довольно плотную упаковку этих пор. Заметим, что последнее обстоятельство подтверждается и электронно-микроскопической фотографией (см. фиг. 8), на которой видны очень тонкие стенки между мелкими порами.

Ряд микрофотометрических кривых отчетливо отражает наличие в образцах двойной структуры, что можно объяснить недостаточной тепловой обработкой исходных стекол, не обеспечившей полного исчезновения опалесценции и связанной с ней структуры. На кривых имеется и быстро падающая при самых малых углах часть, обусловленная рассеянием крупными порами, и своеобразные «крылья», вызванные рассеянием мелкими порами. Правильность такого объяснения легко доказывается простым суммированием ординат кривых рассеяния для двух крайних случаев — кривой рассеяния стекла без мелких пор и кривой рассеяния стекла

без крупных пор, которое выполнено на фиг. 5 для стекла [Na 70—23], полученного из медленно остывшего исходного стекла. Суммарная кривая (пунктирная) в пределах ошибок эксперимента очень хорошо совпадает с кривой пористого стекла $[Na\ 70-23]_{710°}$, что доказывает наличие у последнего обеих структур.

Вышеизложенное иллюстрирует следующая схема (фиг. 6), в которой сгруппированы кривые интенсивности различных типов. Два типа кри-



Фиг. 5. Суммирование кривых интенсивности стекол $[Na\ 70-23]_{700°}$ горшковое и $[Na\ 70-23]_{720°}$ горшковое, доказывающее наличие двойной структуры у стекла $[Na\ 70-23]_{710°}$

вых — образцов только с крупными и только с мелкими порами, т. е. полученных из опалесцирующих и прозрачных по всему объему стекол, допускали количественные расчеты различными методами.

Кривые первого типа, не имевшие максимумов или точек перегиба, могли быть с достаточной степенью точности заменены экспонентой или суммой экспонент, и поэтому не требовали внесения коллимационной поправки при определении радиусов пор «методом касательных» [8]; коллимационная поправка в этом случае не меняла формы графика ($\lg I, \varphi^2$), по которому определялись радиусы (I — интенсивность, φ — угол рассеяния).

Результаты расчета таких кривых свидетельствуют не только о крупнопористом строении основного каркаса образцов, полученных из опалесцирующих стекол, но и об их полидисперсности, причем верхний предел радиусов пор или каналов в большинстве случаев определить нельзя, так как соответствующая часть кривой рассеяния лежит при слишком малых углах рассеяния, не доступных при помощи имевшейся в нашем распоряжении аппаратуры (меньше 6′). Поэтому средние размеры пор образцов этого типа, приводимые далее, следует считать несколько заниженными.

Кривые второго типа для полностью прозрачных исходных стекол обязательно имели «крылья», т. е. максимумы и перегибы при относительно больших углах рассеяния, или же состояли только из таких «крыльев». К таким кривым вносилась коллимационная поправка, в результате чего получалась исправленная кривая для идеальных условий опыта — нулевого сечения первичного, падающего на образец, пучка рентгеновских лучей. При этом интерференционный максимум становился

резче, сдвигался к бо́льшим углам рассеяния, а форма кривой несколько изменялась.

Это свидетельствует, прежде всего, о сравнительно близком расположении пор друг от друга. Средний радиус пор определялся по новому положению максимума из соотношения [11]

$$R \approx 0{,}32 \frac{\lambda}{\varphi_{max}},$$

где λ — длина волны применяемого излучения, а φ_{max} — угол рассеяния, определяющий положение максимума.

Образец	Крупные поры	Двойные структуры	Мелкие поры
[75-20]	695°	700°	710°
[70-23]	700°	—	705°
[70-23]*	700°	710°	720°
[70-24]	—	710°; 720°	—
[65-30]	—	695°; 700°	—
[65-28]	700°	710°	—
[60-30]	680°	685°	690°

Фиг. 6. Кривые интенсивности пористых стекол.

Вычисленный таким образом радиус пор сравнивался с радиусом, определенным по первому методу (методу касательных), примененному к «хвосту» кривой, т. е. к части кривой при наибольших углах, так как появление интерференционного максимума, сильно изменяя среднюю часть кривой, мало сказывается на ее начальной и конечной частях; применить метод касательной к начальной части кривой (при наименьших углах) нельзя вследствие ее экспериментальной недоступности.

Для всех мелкопористых образцов получалось прекрасное совпадение результатов вычисления обоими методами. Строго говоря, это дока-

* Горшковое стекло, т. е. стекло, охлаждавшееся после варки очень медленно и обладавшее поэтому опалесценцией молочного цвета.

зывает лишь, что именно поры наименьшего радиуса являются плотно упакованными, вызывая появление интерференционного максимума. Однако отсутствие сколько-нибудь заметного рассеяния под самыми малыми углами позволяет сделать вывод о том, что пор большего радиуса, во всяком случае в интересующей нас размерной области, в образцах вообще нет; отсюда вытекает вывод о монодисперсности мелкопористых образцов, полученных из прозрачных стекол.

В табл. 2 приведены результаты расчетов для всех исследованных образцов; из нее видно, что средний радиус основных каналов образцов, полученных из опалесцирующих исходных стекол, превышает, по крайней мере, в несколько раз, а иногда более, чем в десять раз, средний радиус основных каналов образцов, полученных из прозрачных стекол.

Таблица 2

Состав исходного стекла в мол. %			Опалесцирующие исходные стекла		Прозрачные исходные стекла			
					температура обработки исходного стекла в °C	радиус основных каналов		
SiO_2	B_2O_3	Na_2O	темпер. обработки исходн. стекла в °C	средний радиус основн. каналов в Å		по «хвосту» кривых в Å	по положению максимума в Å	средний радиус в Å
75	20	5	695	>130	715	37	43	40
70	24	6	—	—	720	60	62	61
70	23	7	700	⩾640	705	45	47	46
65	30	5	—	—	700	55	63	59
65	28	7	700	>165	710	80	78	79
60	30	10	680	>200	690	37	39	38

Интересно отметить, что как раз те стекла, которые не были получены в полностью прозрачном состоянии (Na 70—24, Na 65—30 и Na 65—28), образовали после воздействия кислоты и щелочи стекла с бо́льшими радиусами пор (61, 59 и 79 Å соответственно), сравнительно с остальными образцами. Это можно приписать влиянию опалесцирующей части исходных образцов. Следовательно, можно высказать предположение, что значение радиуса в 35—45° Å является характерным для основных каналов всех пористых стекол, полученных из исходных после их прогревания выше температур зоны опалесценции, т. е. что размеры областей неоднородности таких прозрачных стекол мало зависят от их состава.

Таким образом, рентгенографическое исследование методом малых углов пористых стекол, полученных из исходных стекол различного состава и с различным термическим прошлым, позволило определить размеры ячеек кремнеземистого скелета и установить несомненную связь между этими размерами и опалесценцией исходных стекол. Подчеркнем еще раз, что речь идет о ячейках или каналах кремнеземистого скелета, а не о еще более мелких порах между высокодисперсными частицами вторичной кремневой кислоты, которая при известных условиях может образовываться в каналах основного скелета.

3. Электронно-микроскопический метод*

При электронно-микроскопических исследованиях структуры пористых стекол возникает ряд трудностей. Основное затруднение заключается в том, что размеры пор пористых стекол в большинстве случаев лежат за пределами разрешающей способности микроскопа. В том же

* Электронно-микроскопические исследования были выполнены при любезном содействии В. Н. Верцнера, за что авторы выражают ему свою глубокую благодарность.

случае, когда размеры пор достаточно велики, получение отчетливого, хорошего снимка также является далеко не легкой задачей. На электронных фотографиях видны лишь те поры, которые пронизывают частицу пористого стекла насквозь и ориентированы в направлении потока электронов, т. е. перпендикулярно к плоскости изображения.

Часто на фотографиях появляется серый фон, обусловленный, по-видимому, наличием очень тонкодисперсных частичек кремнекислоты, покрывающих коллодиевую пленку сплошным слоем, делающим ее не вполне прозрачной для электронов. Наконец, в случае пористых стекол нередко наблюдается перемещение изображения на экране микроскопа, что связано с возникновением заряда на поверхности частичек пористого стекла под действием электронного пучка. Это перемещение приводит к получению некоторой размытости контуров частиц и очертания пор на фотографиях.

Условия приготовления препарата и, в частности, степень размельчения, требуют учета специфики пористой структуры исследуемого образца. При подборе соответствующих условий удается получить фотографии, на которых находят отражение особенности структуры исследуемых образцов и по которым можно оценить радиусы пор пористых стекол. Препараты для исследования под электронным микроскопом приготовлялись путем нанесения на специальную сеточку с коллодиевой пленкой суспензии порошка пористого стекла различной степени дисперсности. Отмучивание производилось в пробирках в водной среде.

Фотография, приведенная на фиг. 7, представляет собой электронно-микроскопическую фотографию частиц пористого стекла $[Na\ 70-23]_{750°}$. Исходное стекло было прозрачным. На фотографии частички пористого стекла представляются непористыми, несмотря на то что по адсорбционным данным на долю пор в этом стекле приходится более 20% объема частицы. Это обстоятельство объясняется слишком малыми размерами пор, лежащими за пределами разрешающей способности микроскопа.

Из адсорбционных измерений следует, что радиусы преобладающих пор составляют ~14 Å, а пор с радиусами более 20 Å данное пористое стекло практически не имеет [7].

Электронно-микроскопическая фотография, представленная на фиг. 8, соответствует продукту обработки того же пористого стекла 0,5 N KOH в течение 2 час. На фотографии отчетливо видны многочисленные и довольно однородные по размерам поры, образующие тонкостенную сотообразную структуру. По микрофотографии фиг. 8 радиусы пор характерной сотообразной структуры могут быть приближенно оценены в 150 Å*. По адсорбционным данным для наиболее вероятных радиусов в этом случае получается 65 Å, а по рентгеновским — 46 Å.

Совсем иную картину после обработки щелочью дают образцы пористых стекол, полученные из опалесцирующего исходного стекла. Электронно-микроскопическая фотография (фиг. 9) относится к пористому стеклу $[Na\ 70-23]_{650°}$, обработанному 0,5 N KOH в течение 2 час. В отличие от предыдущей фотографии, здесь нельзя обнаружить наличия тонкостенной сотообразной структуры, образованной сравнительно тонкими порами. Вместо этого на многих крупных частицах видны поры и полости значительных размеров и неправильной формы, разграниченные толстыми стенками. Характерным является то обстоятельство, что частички малых размеров в данном случае не обнаруживают пор, но по их очертаниям можно заключить о том, что они являются обломками стенок крупнопористой структуры, разрушенной дроблением зерен пористого стекла во время растирания их при изготовлении препарата. Радиусы пор по фотографии

* Эти значения следует считать несколько завышенными в связи с трудностями измерения диаметров пор, которые, в случае тонких частиц, имеют на фотографиях размытые очертания.

7

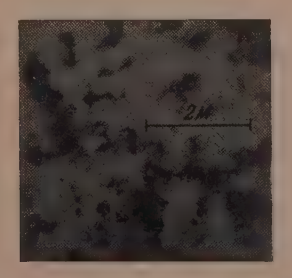
8

9

Фиг. 7. Электронно-микроскопическая фотография пористого стекла $[Na\ 70\text{-}23]_{750°}$,

Фиг. 8. Электронно-микроскопическая фотография пористого стекла $[Na\ 70\text{-}23]_{750°}$, обработанного 0,5 N KOH

Фиг. 9. Электронно-микроскопическая фотография пористого стекла $[Na\ 70\text{-}23]_{650°}$, обработанного 0,5 N KOH



Фиг. 10. Электронно-микроскопическая фотография пористого стекла $[Na\ 70\text{-}23]_{700°}$

(фиг. 9) могут быть оценены в 300—500 Å. Эти значения находятся в хорошем согласии с данными адсорбционных и рентгеновских измерений.

На фотографии фиг. 10 изображены частицы пористого стекла, полученного из сильно опалесцирующего, выдержанного при 700° стекла Na 70—23, путем обычной обработки 3 *N* HCl. Щелочью этот образец не обрабатывался. По адсорбционным измерениям пористое стекло обладает однородно-тонкопористой структурой с радиусами пор ~8 Å. В этом случае, как и в ранее рассмотренных, адсорбционным методом измеряются радиусы пор вторичной тонкой структуры, образованной внутри более грубой структуры кремнеземистого скелета. Структура последнего адсорбционным методом может быть определена лишь после обработки щелочью. Однако при исследовании этого образца рентгеновским методом (малые углы) в нем было выявлено наличие весьма крупных каналов, разграниченных толстыми стенками. Действительно, на электронно-микроскопической фотографии на некоторых частичках стекла видны поры, радиусы которых превосходят 500 Å. При этом для фотографии в целом характерно наличие довольно плотного фона, обусловленного, повидимому, очень тонкодисперсными частичками SiO_2, сплошь покрывшими коллодиевую пленку тонким слоем. Мы склонны думать, что эта тонкодисперсная SiO_2 образовалась за счет разрушения вторичной тонкой структуры в некоторых ячейках кремнеземистого скелета при растирании порошка стекла в водной среде в агатовой ступке и в процессе седиментации суспензии. Крупные поры, наблюдавшиеся на фотографии, повидимому, соответствуют ячейкам кремнеземистого скелета, который в данном случае выявился и без обработки пористого стекла щелочью. Таким образом, электронно-микроскопические исследования также указывают на различие структуры пористых стекол, полученных из опалесцирующих и неопалесцирующих исходных натриевоборосиликатных стекол.

ВЫВОДЫ

1. Исследование пористых стекол тремя независимыми методами (адсорбционным, методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и электронно-микроскопическим) выявило существование в них двух структур: более грубой структуры основного каркаса (кремнеземистого скелета) и тонкопористой структуры, образованной высокодисперсной кремнекислотой внутри каналов каркаса.

2. Основной каркас пористых стекол, полученных из опалесцирующих исходных стекол, всегда обладает каналами, размеры которых примерно в десять раз превышают размеры каналов пористых стекол, полученных из прозрачных исходных стекол.

3. Диаметр каналов в случае опалесцирующих исходных стекол может превышать 1000 Å, а в случае прозрачных исходных стекол равен 80—160 Å; диаметр пор высокодисперсной кремнекислоты не превышает 20—40 Å.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
2.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Левин, С. П. Жданов, Е. А. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 31.
2. И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, ЖОХ 12, 588 (1942).
3. С. П. Жданов, Диссертация, Л., 1950.
4. А. В. Киселев, Вестник МГУ 11, 111 (1949).
5. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935.
6. А. В. Киселев, Усп. хим. 14, 367 (1945).
7. С. П. Жданов, ДАН 82, 281 (1952).
8. Е. А. Порай-Кошиц, Усп. физ. наук 39, 573 (1949).
9. Е. А. Порай-Кошиц и Ю. Г. Соколов, ДАН 72, 477 (1950).
10. Е. А. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, серия физ. 15, 195 (1951).
11. Е. А. Порай-Кошиц, В. Н. Филипович, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1.
12. Е. А. Порай-Кошиц, Докторская диссертация, Л., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

С. З. МАКАРОВ и Н. К. ГРИГОРЬЕВА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 8. ТЕРМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ $NaOH-H_2O_2-H_2O$

При изучении изотермы 0° системы $NaOH-H_2O_2-H_2O$ [1] нами было показано, что твердыми фазами перекисного типа являются соединения $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ и $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$. В литературе [2] последнее из указанных соединений $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$ иногда рассматривается как производное гидроперекиси $NaOOH \cdot 0{,}5H_2O_2 \cdot 2H_2O$, так как $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O = 2[NaOOH \cdot 0{,}5H_2O_2 \cdot 2H_2O]$. Это соединение получалось выпариванием под вакуумом раствора, состоящего из 1 экв. NaOH и 3,5—4,0 экв. H_2O_2. Выпадающие кристаллы мелки, прозрачны, с течением времени становятся мутными и, выветриваясь над H_2SO_4, теряют всю кристаллизационную воду, переходя в соединение $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, которое трактуется как $2(NaOOH \cdot 0{,}5H_2O_2)$ или $Na_2H_4O_6$. В связи с этим стал вопрос о синтезе основного продукта, так называемой гидроперекиси натрия NaOOH.

Как известно, впервые гидроперекись натрия была получена Тафель [3] в 1894 г. действием абсолютного спирта на твердую перекись натрия:

$$Na_2O_2 + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5ONa + NaOOH$$

или при смешивании порошкообразной Na_2O_2 с ледяной смесью C_2H_5OH и HCl:

$$Na_2O_2 + HCl + C_2H_5OH \rightarrow NaOOH + NaCl + C_2H_5OH.$$

Было отмечено, что при самом незначительном нагревании это соединение разлагается с выделением кислорода: $2NaOOH \rightarrow 2NaOH + O_2$, а при растворении в воде: $NaOOH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2O_2$.

Соединение NaOOH Тафель называет «натрилгидратом». Вольфенштейн и Пельтнер [4] называют это соединение триоксидгидратом и получают действием концентрированного спиртового раствора перекиси водорода на алкоголят натрия:

$$NaOC_2H_5 + H_2O_2 \rightarrow NaOOH + C_2H_5OH.$$

Следует, однако, отметить, что хотя по составу полученные Тафель и Вольфенштейн и Пельтнер соединения NaOOH одинаковы, по отношению к углекислому газу они ведут себя различно.

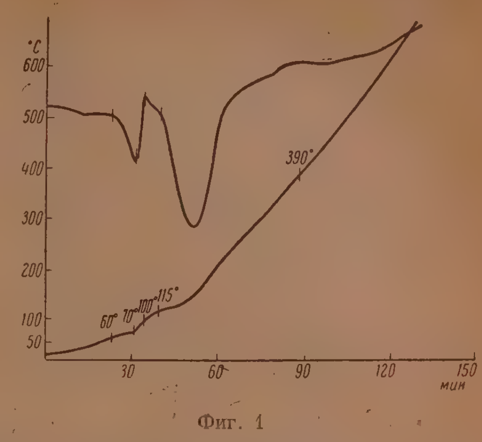
NaOOH Тафель более устойчив. Д'Анс и Фридерих [5] получили NaOOH по тому же способу, применяя 98%-ную H_2O_2. Полученный ими продукт всегда содержал избыток H_2O_2 и немного H_2O. Для сопоставления с найденными нами твердыми фазами изотермы 0° системы $NaOH-H_2O_2-H_2O$ было синтезировано два образца «гидроперекиси» натрия по способу Тафель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кривые нагревания

а) Октогидрат перекиси натрия $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ (фиг. 1). Состав: активный кислород — 6,70%; Na_2O—27,30%; H_2O—66,0%. При нагревании

$Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ до 60—65° наблюдается небольшой эндотермический эффект, который не связан ни с плавлением вещества, ни с изменением состава и соответствует удалению спирта и эфира. При 110—115° наблюдается большой эндотермический эффект. При этой температуре вещество расплавляется, разлагается в кристаллизационной воде и полностью теряет активный кислород, переходя в дигидрат гидроокиси натрия $NaOH \cdot 2H_2O$ состава: Na_2O — 37,27% и H_2O — 62,73%. При дальнейшем нагревании до 520° получаем безводную гидроокись натрия состава: Na_2O — 74,83% и H_2O — 25,17%.



Фиг. 1

б) **«Гидроперекись натрия» $2NaOOH = Na_2O_2 \cdot H_2O_2$ (фиг. 2)** имела следующий состав (в %):

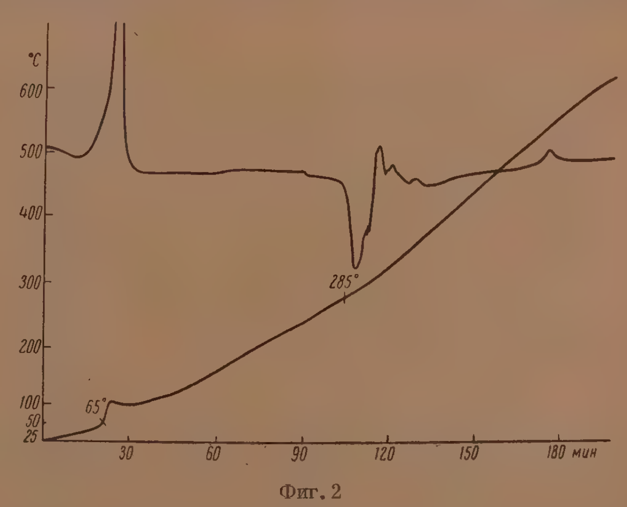
1-й образец:

активный кислород	23,73	NaOOH	82,28
Na_2O	55,44	NaOH	11,14
H_2O	20,83	H_2O	6,58

2-й образец:

активный кислород	23,9	NaOOH	83,8
Na_2O	59,83	NaOH	15,7
H_2O	16,27	H_2O	0,5

На кривых нагревания дифференциальным методом обнаружены два термических эффекта: первый при 55—65° — экзотермический, связанный с выделением активного кислорода, но не всего, а только той части,

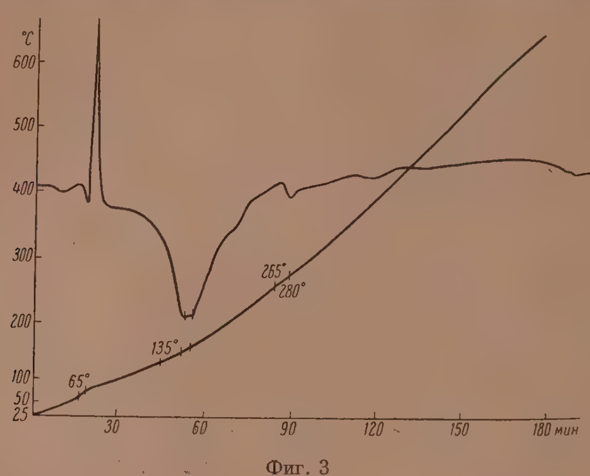


Фиг. 2

которая отвечает перекиси водорода, если исходить из формулы $Na_2O_2 \cdot H_2O_2$. При этой температуре вещество начинает комковаться и приобретает состав, близкий к моногидрату перекиси натрия $Na_2O_2 \cdot H_2O$ (активный кислород — 14,29%, Na_2O—63,41% и H_2O — 22,3%). Второй эффект — эндотермический — наблюдается ~ 300° и соответ-

ствует плавлению. Полученная кривая нагревания позволяет предположить, что наиболее вероятной формулой соединения будет $Na_2O_2 \cdot H_2O_2$, а не NaOOH.

в) Пергидрат перекиси натрия $NaOOH \cdot 0,5H_2O_2 = Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$ (фиг. 3). Состав: активный кислород—21%, Na_2O—23,54% и H_2O—55,46%. Кривая нагревания имеет два эффекта: экзотермический при 60—65°, после которого вещество теряет весь активный кислород, как из перекиси



Фиг. 3

водорода, так и из перекиси натрия; последняя разлагается в кристаллизационной воде. Вещество приобретает следующий состав: активного кислорода нет, Na_2O—34,91%, H_2O—65%. Примерно это соответствует гидрату гидроокиси следующей формулы: $NaOH \cdot 3,5H_2O$, который имеет состав Na_2O—30,10% и H_2O—69,90%. При 135° наблюдается эндотермический эффект, после чего вещество приобретает состав, соответствующий $NaOH \cdot H_2O$.

Термическая устойчивость соединений

а) Октогидрат перекиси натрия $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$. Для исследования термической стойкости $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ при 42 и при 62° в пробирку с отростком помещалась навеска испытуемого материала, которая закрывалась пробкой, снабженной термометром. Пробирка эта устанавливалась в баню с веществом, точка кипения которого соответствовала желаемой температуре опыта. Отросток пробирки соединялся через U-образные трубки, наполненные последовательно натронной известью и хлористым кальцием, с бюреткой, наполненной водой. По объему воды, вытесненному кислородом, судили о скорости разложения исследуемого вещества. Скорость разложения определялась количеством кислорода, выделившегося в единицу времени.

Температура 42°

Исходный продукт — октогидрат перекиси натрия — содержал активного кислорода 6,18% и Na_2O 25,3%; навеска 6,8546 г. Испытание на термическую стойкость проводили при 42° в течение 1,5 час. при 767 мм и температуре внешней среды 15°.

За первые 10 мин. произошло незначительное выделение кислорода, а именно 1,4 мл ко всей навеске, и далее выделение прекратилось (табл. 1). Продукт после опыта содержал 5,57% активного кислорода и 24,58% Na_2O, и потеря в весе выражалась в 0,0244 г. Можно считать, что при 42° $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ устойчив.

Температура 62°

Исходный продукт содержал активного кислорода 6,18%, Na_2O 25,3%, навеска 6,0386 г, при 763 мм; температура внешней среды 15°. Опыт проводился в течение 3 час. при 62°. После опыта продукт содержал 26,55% Na_2O при полном отсутствии активного кислорода. Потеря в весе 0,3750 г, количество выделившейся влаги 0,0018 г. Конечный продукт представлял собой прозрачный раствор.

Таблица 1

Время в мин.	Температура в °С	Количество O_2 к навеске в мл	Количество O_2 при нормальных условиях в мл/г
5	28	1,0	0,13
10	38	1,4	0,19
20	40	1,4	0,19
30	41	1,4	0,19
90	41	1,4	0,19

В табл. 2 приведены разультаты этого опыта. На диаграмме фиг. 4 дана кривая разложения. Таким образом, при температуре 62° $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ полностью разлагается. По литературным данным Жобера [6], $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ при 30° плавится в своей кристаллизационной воде, между 30—40° начинает разлагаться с выделением кислорода и при ~80—100° происходит полное разложение гидрата. В проведенных опытах наблюдается иная картина. При 42° октогидрат перекиси натрия совершенно не расплавился и выделил только в первые моменты нагревания ничтожное количество кислорода. Он оказался более устойчивым, несмотря на то что по содержанию кислорода и Na_2O он менее чист, чем теоретический. При 62° в течение 1,5 час. произошло полное расплавление и разложение октогидрата.

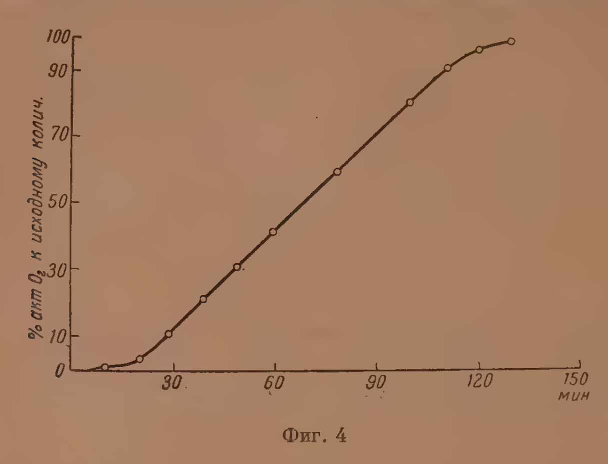
Таблица 2

Время в мин.	Температура в °С	Количество		
		O_2 к навеске в мл	O_2 при нормальных условиях в мл/л	O_2 в % к исходному кислороду
10	40	2,0	0,31	0,71
20	55	9,0	1,42	3,26
30	62	29,2	4,66	10,26
40	63	59,2	9,33	21,5
50	63	86,0	13,56	31,3
60	62	112,4	17,7	41,0
70	61	140,0	22,0	51,0
80	59	162,0	25,5	59,1
90	59	185,0	29,1	67,5
100	59	222,0	35,0	81,0
110	61	250,0	39,4	91,2
120	62	267,0	42,1	97,4
130	62	270,6	42,7	98,8
150	61	271,2	42,8	99,0
180	61	271,2	42,8	99,0

б) «Гидроперекись натрия» $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$

Температура 30°

Исходный продукт содержал активного кислорода 15,3% и Na_2O — 21,94%; навеска 6,831 г. Опыт проведен при 743 мм и температуре внешней среды 16°. Предварительно был проведен опыт в течение 3 суток при 30°, из них 2,5 суток при 13—15°. После опыта продукт содержал:



Фиг. 4

активного кислорода 12,47%, Na_2O 22,10%. Потеря в весе выразилась величиной в 0,2992 г и выделившаяся влага —0,0112 г. Результаты процесса разложения даны в табл. 3. Из табл. 3 следует, что при 30° этот продукт еще достаточно устойчив. Он выделяет только 18,5% своего исходного активного кислорода и переходит при 30° в устойчивое соединение с содержанием активного кислорода 12,47%.

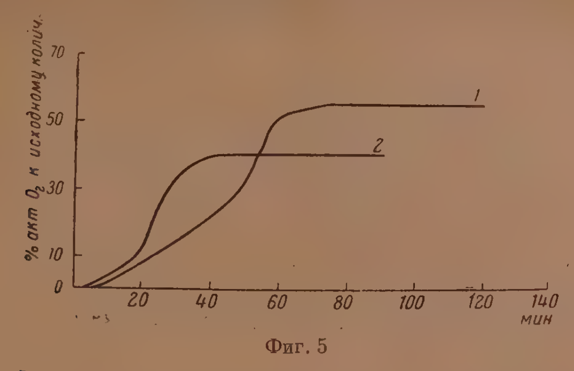
Таблица 3

Время в мин.	Температура в °С	Количество		Время в мин.	Температура в °С	Количество	
		O_2 к навеске в мл	O_2 при нормальных условиях в мл/г			O_2 к навеске в мл	O_2 при нормальных условиях в мл/г
10	30	2,2	0,29	150	35	48,7	6,5
20	31	3,8	0,50	180	33	60,5	8,17
30	31	5,3	0,71	210	32	70,0	9,40
40	31	7,1	0,96	240	31	77,0	10,40
50	31	9,9	1,30	270	31	90,3	12,1
60	31	12,9	1,75	300	31	103,5	13,9
70	31	15,3	2,06	330	31	109,0	14,6
80	31	18,1	2,44	2,5 суток	13—15	129,0	17,4
100	31	24,5	3,30	+120	31	132	17,8
130	31	33,3	4,4	+240	31	132	17,8

Температура 42°

При этой температуре было проведено два опыта с двумя продуктами с различным содержанием активного кислорода. 1-й продукт содержал активного кислорода 15,30% и Na_2O 21,94%, и 2-й продукт — активного кислорода — 9,84% и Na_2O — 26,23%. 2-й продукт был частично разложившийся. Результаты первого опыта даны в табл. 4, а результаты вто-

рого опыта даны в табл. 5; на диаграмме фиг. 5 приведены кривые разложения обоих продуктов. После испытания продукт первого опыта стал содержать активного кислорода 7,08% и Na_2O — 26,20%. В обоих случаях имеет место саморазогревание продуктов до 57°.



Фиг. 5

Таблица 4

Время в мин.	Температура в °С	Количество		
		O_2 к навеске в мл	O_2 при нормальных условиях в мл/г	O_2 в % к исходному кислороду
10	42	6,0	1,67	1,63
20	44	29,0	8,14	8,00
30	44	57,0	16,0	14,9
40	44	87,0	24,4	22,8
50	52	128,0	33,1	30,9
60	57	192,0	53,9	50,4
70	47	205,0	57,4	53,7
90	43	207,6	58,3	54,4
120	43	207,6	58,3	54,4

Таблица 5

Время в мин.	Температура в °С	Количество		
		O_2 к навеске в мл	O_2 при нормальных условиях в мл/г	O_2 в % к исходному кислороду
5	37,5	7,5	1,6	2,3
10	41,0	20,0	2,9	4,2
15	42,5	37,0	5,4	7,8
20	43,5	57,0	8,7	12,6
25	45,0	85,0	12,4	16,0
30	57,0	153,0	22,5	32,7
35	55,0	178,0	26,1	37,9
40	49,0	183,0	26,9	39,1
45	44,0	185,0	27,1	39,3
50	42,0	185,0	27,1	39,3
60	42,0	185,0	27,1	39,3
90	37,0	185,0	27,1	39,3

Температура 57°

При температуре 57° продукт сильно саморазогревается, быстро расплавляется и вспенивается. Проследить постепенное разложение про-

дукта трудно. В табл. 6 приведены результаты этого опыта. Таким образом, при 30° $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$ частично разлагается и выделяет часть активного кислорода. При 42°, разлагаясь, переходит в октогидрат перекиси натрия, который еще достаточно устойчив в этих условиях. При 57° происходит бурное разложение продукта с быстрым выделением кислорода.

Таблица 6

Время в мин.	Температура в °С	Количество	
		O_2 к навеске в мл	O_2 в мл/г
5	39	5	0,84
10	47	35	5,94
15	70	175	29,5
17	63	250	42,1
18	61	270	45,5
19	60	290	48,9
20	58	Продукт расплавился и вспенился	

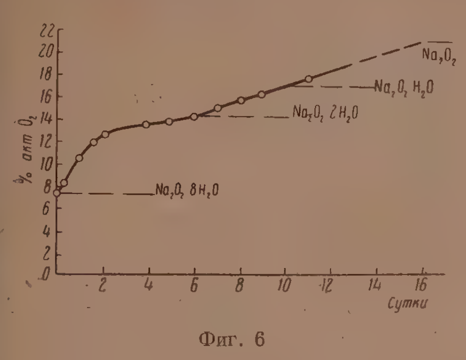
Дегидратация $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$*. Опыты по дегидратации $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ проведены с кристаллами, полученными из $NaOH \cdot H_2O$ и H_2O_2 в виде больших слюдообразных пластинок. Для этого тщательно отжатые кристаллы $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ помещались тонким слоем в чашку «петри» в вакуум-эксикатор над серной кислотой. Периодически через 0,5—1 сутки отбирались пробы для анализа на содержание активного кислорода, Na_2O и H_2O, после чего из вакуум-эксикатора воздух эвакуировался. По мере течения процесса дегидратации крупные прозрачные кристаллы $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ превращались в непрозрачные бледножелтые мелкие кристаллы с постепенно усиливающимся желтоватым оттенком, свойственным безводной перекиси натрия. Конечный продукт, как показали данные химического состава, близок по составу к $Na_2O_2 \cdot H_2O$. Данные анализа опыта, длившегося 11 суток, приведены в табл. 7.

Таблица 7

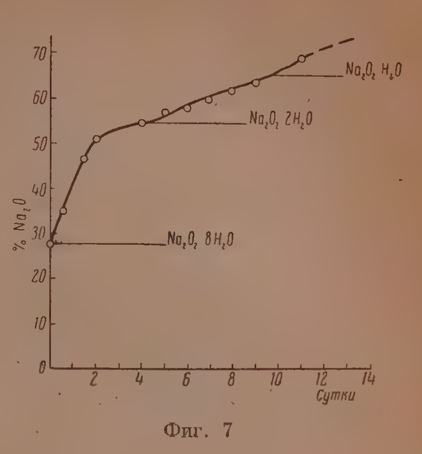
Время в сутках	Количество в %			Состав продукта
	O_2	Na_2O	H_2O	
—	6,97	27,7	65,33	$Na_2O_2 \cdot 8H_2O$
0,5	7,8	34,5	57,7	$Na_2O_2 \cdot 8H_2O + Na_2O_2 \cdot 2H_2O$
1,0	10,2	—	—	То же
1,5	11,8	46,3	41,9	»
2,0	12,2	51,1	37,6	$Na_2O_2 \cdot 2H_2O$
4,0	13,0	54,3	32,7	$Na_2O_2 \cdot 2H_2O + Na_2O_2 \cdot H_2O$
5,0	13,4	57,0	29,6	То же
6,0	14,0	57,5	28,5	»
7,0	14,6	59,0	26,4	»
8,0	15,3	61,0	23,7	»
9,0	15,9	63,40	20,7	$Na_2O_2 \cdot H_2O$
11,0	17,2	69,2	13,6	$Na_2O_2 \cdot H_2O + Na_2O_2$

* Экспериментальная часть выполнена И. Ф. Булычевой.

Изменение содержания активного кислорода во времени показано на диаграмме фиг. 6, а Na_2O — на фиг. 7. Обе диаграммы отчетливо показывают, что процесс дегидратации $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ в течение 4—5 суток идет до $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ и через 10 суток исходный продукт превращается в $Na_2O_2 \cdot H_2O$.



Фиг. 6



Фиг. 7

ВЫВОДЫ

1. В работе подвергнуты исследованию методами кривых нагревания, термической устойчивости и дегидратации твердые фазы изученной тройной системы $NaOH - H_2O_2 - H_2O$ при 0°, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ и $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$, а также синтезированная по способу Тафеля, так называемая «гидроперекись натрия» $NaOOH$ или $Na_2O_2 \cdot H_2O_2$.

2. $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ безусловно является гидратной формой перекиси натрия. Это подтверждается наличием эндотермических эффектов дегидратации, кривыми дегидратации $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ через ступени: $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$, $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Na_2O_2 \cdot H_2O$.

3. Соединение $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$ отличается меньшей устойчивостью. Кривая нагревания имеет резко выраженный экзотермический максимум при 60—65°, свойственный пергидратным соединениям. Температура полного разложения совпадает с температурой разложения $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$.

4. Имеющиеся данные о свойствах так называемой «гидроперекиси натрия» $NaOOH$ дают больше основания рассматривать это соединение как $Na_2O_2 \cdot H_2O_2$.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
27. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Н. К. Григорьева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 17.
2. E. Schöne, Ann. 193, 241 (1878).
3. J. Tafel, Ber. 27, 2297 (1894).
4. R. Wolffenstein, E. Peltner, Ber. 41, 281 (1908).
5. J. D'Ans, W. Friederich, Z. anorg. Chem. 73, 327 (1912).
6. F. Jaubert, C. r. 132, 86 (1901).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

Б. П. БЕРИНГ и К. А. ИОЙЛЕВА

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РТУТИ

СООБЩЕНИЕ 2

В первом сообщении [1] из этой серии рассмотрены результаты исследования адсорбции воды и низших спиртов на поверхности ртути, полученные путем измерения поверхностного натяжения ртути в парах изучаемого вещества. Подробности экспериментального проведения этих измерений изложены в предварительном сообщении [2]. В отличие от наблюдений, которые сделал Кембалл [3, 4] при изучении адсорбции воды и спиртов на ртути, мы обнаружили для этих веществ явления двумерной конденсации, характеризующиеся наличием переломов на изотермах поверхностного давления.

В настоящем сообщении мы обсудим результаты, полученные нами при изучении адсорбции н. гептана, ацетона и диэтилового эфира на ртути. Как отмечено ранее [1], полученные нами изотермы поверхностного давления для ацетона и н. гептана очень точно воспроизводят соответствующие кривые Кембалла [3, 4]. Измерения поверхностного натяжения σ ртути в парах указанных веществ были проведены при температурах 15, 25 и 40° по методу максимального давления в каплях. В табл. 1 приведены численные значения поверхностного давления $\pi = \sigma_0 - \sigma$ и соответствующие значения относительного давления $h = p / p_0$ для этих веществ. Способ вычисления адсорбции по изотермам поверхностного давления и проверка правильности вычисления изотерм адсорбции рассмотрены ранее [1].

На фиг. 1 показаны полученные нами изотермы адсорбции н. гептана при 15° (кривая *1*) и ацетона при 25° (кривая *2*), а на фиг. 2 изотерма диэтилового эфира при 25°. Прежде всего отметим (в согласии с мнением Кембалла), что своеобразная форма изотермы для ацетона, повидимому, обусловлена довольно четким завершением адсорбции в первом слое и последующей адсорбцией — во втором. В последнее время подобные изотермы были получены при изучении адсорбции аргона и азота на очень однородной поверхности сажи графон [5] и объяснены последовательным заполнением первого и второго слоев при адсорбции.

Как показал Кембалл [3, 4], для ряда изученных им веществ выполняется двумерное уравнение состояния Фольмера

$$\pi(\omega - \Omega) = kT, \tag{1}$$

где $\omega = 1 / \Gamma$ — площадь, занимаемая одной молекулой в поверхностном слое; Ω — константа, соответствующая собственной площади молекулы, k — постоянная Больцмана. Кембалл показал, что уравнение (1) приводит к следующему уравнению для изотермы поверхностного давления

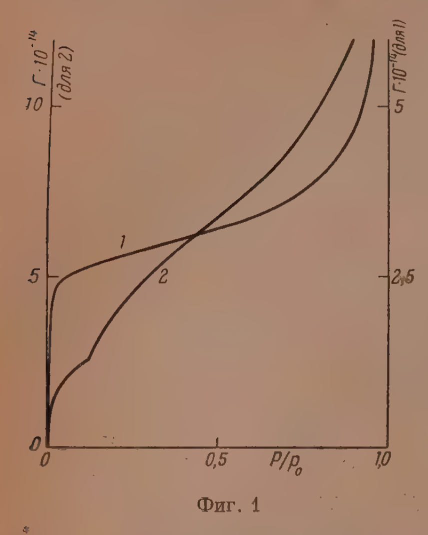
$$\lg \frac{p}{\pi} = \frac{\Omega}{kT}\pi + C, \tag{2}$$

(C — константа), которое допускает непосредственную проверку, так как экспериментальные данные в координатах $\lg(p/\pi)$, π должны давать

Таблица 1

$t°$	$h \cdot 10^2$	π	$h \cdot 10^2$	π	$h \cdot 10^2$	π	$h \cdot 10^2$	π	$h \cdot 10^2$	π
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Диэтиловый эфир										
При $t = 25°$, $p_0 = 550$ мм рт. ст.; при $t = 40°$, $p_0 = 955$ мм рт. ст.										
25°	0,085	0,6	1,32	10,8	4,16	21,5	20,0	37,4	42,7	47,7
	0,182	2,3	2,21	13,9	4,67	21,6	20,8	38,0	48,0	51,3
	0,352	4,0	2,18	14,2	6,60	24,5	24,0	39,6	51,5	51,3
	0,368	3,8	2,63	16,0	7,25	25,6	30,2	42,8	57,0	52,8
	0,638	6,2	2,82	16,5	8,67	27,3	30,9	42,9		
	0,930	8,2	3,40	18,3	9,55	28,7	36,3	44,8		
	1,23	10,3	3,80	19,4	15,5	33,5	41,0	47,1		
40°	0,0014	0,1	0,793	5,7	2,70	15,3	6,32	23,3	22,9	37,8
	0,191	2,5	1,26	9,7	3,17	17,5	6,45	23,6	25,1	39,2
	0,526	4,7	1,95	12,7	3,32	17,8	6,45	24,1	26,4	40,4
	0,575	4,7	2,19	12,5	4,03	18,9	11,5	30,0	29,5	41,6
	0,725	6,1	2,19	19,9	5,00	20,9	17,4	33,6		
Ацетон										
При $t = 25°$, $p_0 = 255$ мм рт. ст.										
25°	0,36	1,5	2,28	10,0	6,62	18,1	22,3	32,3	51,2	51,2
	0,48	2,4	3,05	10,6	7,05	17,4	28,9	37,2	53,5	51,7
	0,76	4,3	3,20	12,3	8,39	19,1	33,2	40,6	60,0	55,9
	1,13	5,2	3,47	11,8	9,33	20,7	35,6	42,1	66,2	59,5
	1,16	5,7	4,38	13,5	11,0	21,9	41,8	45,5	73,4	61,4
	1,35	6,9	5,27	15,6	13,9	25,0	45,5	49,2	79,9	65,2
	2,22	7,9	5,70	16,2	17,4	28,5	50,3	51,4	100,0	75,2
н. Гептан										
При $t = 15°$, $p_0 = 27{,}55$ мм рт. ст., при $t = 25°$, $p_0 = 47{,}65$ мм рт. ст., при $t = 40°$, $p_0 = 92{,}05$ мм рт. ст.										
15°	0,192	10,5	1,58	26,1	6,68	40,7	26,9	54,4	71,3	66,9
	0,203	11,0	1,58	28,7	7,65	40,9	31,3	56,5	79,5	67,9
	0,224	11,5	2,18	29,8	9,32	42,7	34,2	57,6	95,5	71,6
	0,406	15,4	3,46	33,7	13,5	47,9	37,6	59,4	100,0	72,8
	0,515	16,6	3,96	33,9	14,1	47,9	41,0	60,1		
	0,632	17,7	4,82	37,5	17,7	49,4	49,7	61,8		
	0,660	18,5	5,30	38,8	20,4	55,1	60,5	64,9		
	1,26	23,9	5,80	39,9	23,2	53,2	65,4	65,9		
25°	0,124	7,7	0,635	17,2	4,65	35,0	13,5	45,3	40,0	56,7
	0,136	8,5	0,735	17,7	5,82	36,0	14,8	45,4	46,0	57,9
	0,195	10,4	0,872	20,4	6,50	37,3	18,0	47,1	57,4	60,0
	0,196	10,3	1,01	21,4	8,55	40,0	19,8	47,6	60,7	61,3
	0,236	10,8	1,66	25,7	8,97	39,2	21,5	49,0	73,0	63,4
	0,258	12,2	2,00	27,7	9,40	39,7	23,6	50,4	93,6	68,6
	0,318	13,3	2,94	31,3	10,2	42,7	28,4	52,8	96,0	69,5
	0,477	16,0	3,40	32,2	12,3	45,2	30,0	53,1	98,0	71,0
40°	0,108	6,0	2,64	26,2	6,12	33,1	11,6	38,6	21,4	43,7
	0,195	7,8	3,06	28,0	6,40	33,7	12,5	39,0	27,4	47,2
	0,326	9,9	3,94	30,5	7,00	34,5	13,5	39,5	32,6	49,1
	0,445	12,0	4,05	29,4	7,69	35,2	15,0	40,5	35,6	50,6
	0,640	14,1	5,15	32,2	8,05	35,8	15,7	41,0		
	1,14	18,0	5,32	32,2	8,82	36,4	17,2	41,9		
	1,86	23,2	5,58	32,3	11,6	37,9	19,8	43,5		

прямую линию. Результаты наших измерений для диэтилового эфира, а также для ацетона и н. гептана в координатах уравнения (2) дают удовлетворительные прямые линии. Таким образом, в мономолекулярной области адсорбция многих веществ на ртути действительно хорошо описывается уравнением (1) или (2). Однако, подобно уравнению Ван-дер-Ваальса, уравнение Фольмера является чисто феноменологическим, а поэтому следует пытаться приблизиться к пониманию свойств адсорбированных молекул, анализируя экспериментальные данные с точки зрения некоторых простейших модельных представлений.



Фиг. 1

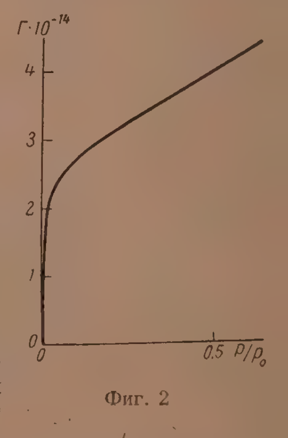
В совместной работе с Серпинским [6] нами было показано, что на основании теоремы о вириале для случая нелокализованной адсорбции одинаково ориентированных дипольных молекул может быть выведено следующее уравнение состояния мономолекулярного адсорбционного слоя:

$$\pi = kT\Gamma + 4{,}5\mu_e^2\Gamma^{5/2}, \qquad (3)$$

где μ_e — эффективный дипольный момент молекулы, ориентированный по нормали к поверхности адсорбента. Уравнение (3) приводит к следующему уравнению изотермы адсорбции:

$$\ln\frac{\Gamma}{p} = \ln H - \frac{7{,}5}{kT}\mu_e^2\Gamma^{3/2}, \qquad (4)$$

где H — константа интегрирования. Уравнение изотермы поверхностного давления, соответствующее уравнению (3), не может быть получено аналитически в явном виде.



Фиг. 2

При рассмотрении адсорбции на энергетически однородных поверхностях можно показать [7], что знак кривизны изотермы адсорбции в начальной области определяется знаком преобладающих сил взаимодействия между адсорбированными молекулами, причем силы отталкивания должны приводить к выпуклым изотермам, а силы притяжения — к вогнутым. Выпуклые изотермы адсорбции рассматриваемых веществ указывают на преобладание сил отталкивания в поверхностном слое и поэтому в данном случае логично воспользоваться простейшей схемой дипольных взаимодействий, описываемых уравнением (3).

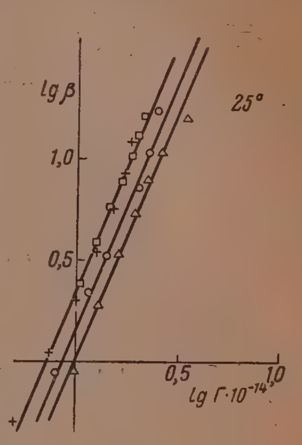
Для количественной проверки применимости уравнения (3) его можно представить в следующем виде:

$$\lg\beta = \lg(\pi - kT\Gamma) = \lg 4{,}5\mu_e^2 + \frac{5}{2}\lg\Gamma, \qquad (5)$$

где β — отклонение реальной изотермы состояния от идеальной, соответствующей двумерному идеальному газу. Если изобразить значения π и Γ в координатах $\lg\beta$, $\lg\Gamma$, то в случае выполнения уравнения (3)

мы должны получить прямую линию с угловым коэффициентом $^5/_2$, причем отрезок на оси ординат позволит определить величину μ_e.

На фиг. 3 показаны результаты такого построения для гептана (□), диэтилового эфира (○), и ацетона (△), по нашим данным, и для толуола (+) — по данным Кембалла [3], причем прямые линии проведены под теоретическим наклоном, с угловым коэффициентом $^5/_2$. Как видно из фиг. 3, уравнение (3) в мономолекулярной области хорошо выполняется для указанных веществ. При более высоких значениях Γ кривые отклоняются от линейной зависимости вследствие увеличения роли сил притяжения и перехода к полимолекулярной адсорбции.



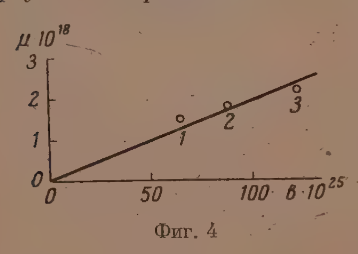
Фиг. 3

Таким образом, для перечисленных веществ одновременно выполняются уравнение (1) и уравнение (3). Легко видеть, что это вытекает из вида обоих уравнений. Действительно, если представить уравнение (1) в такой форме:

$$\pi = kT\Gamma + kT\Omega \frac{\Gamma^2}{1 - \Omega\Gamma}, \qquad (6)$$

то становится очевидным, что оно должно хорошо аппроксимировать уравнение (3). Поэтому во всех случаях, когда выполняется уравнение (1), должно выполняться и уравнение (3). По отрезкам на оси ординат (фиг. 3) были вычислены значения эффективных дипольных моментов. Полученные значения μ_e приведены в табл. 2 наряду с постоянными дипольными моментами μ и величинами средних поляризуемостей молекул $\bar{b} = \frac{1}{3}(b_1 + b_2 + b_3)$, где b_1, b_2, b_3 — главные оси эллипсоида поляризации.

На основании табл. 2 можно заключить, что в поле поверхности ртути электронные облака адсорбированных молекул сильно деформируются, причем в молекулах в результате поляризации индуцируются электрические моменты, соизмеримые с постоянными дипольными моментами полярных молекул. Величина индуцированного момента в первом приближении пропорциональна средней поляризуемости молекулы, т. е. $\mu_e \approx C\bar{b}$, как это показано на фиг. 4 (*1* — ацетон, *2* — эфир, *3* — толуол). Если учесть, что в данном случае в качестве аргумента следует брать не $\bar{b}$, а поляризуемость, соответствующую ориентации молекулы в поверхностном слое, и что величины μ_e определены этим методом с малой точностью, то приближенную пропорциональность μ_e и $\bar{b}$ следует признать веским доводом в пользу излагаемых представлений. В связи с этим отметим, что недавно Миньоле [8] обнаружил появление поверхностных потенциалов от +0,16 до +0,27 V при адсорбции CH_4, C_2H_2, C_2H_4 и C_2H_6 на поверхности ртути и пришел к заключению, что молекулы этих веществ сильно поляризуются в поле поверхности ртути.



Фиг. 4

Обращает на себя внимание малая величина μ_e у ацетона, значительно меньшая постоянного дипольного момента $\mu = 2{,}73\,D$. Этот факт, повидимому, означает, что молекула ацетона при адсорбции соприкасается с поверхностью ртути тремя атомами C и атомом O, и таким

образом постоянный момент, локализованный в группе СО, ориентируется параллельно поверхности ртути.

С целью дальнейшей проверки уравнения (3) и предлагаемой модели нелокализованного адсорбционного слоя мы провели вычисление кривых зависимости дифференциальных теплот адсорбции от степени заполнения

Таблица 2

Вещество	μ_e в дебаях	μ в дебаях	$\overline{b}\cdot 10^{25}$ CGSE
Толуол	2,2	0,4	123
н. Гептан	2,2	0,0	—
Диэтиловый эфир . .	1,8	1,14	88
Ацетон	1,5	2,73	64

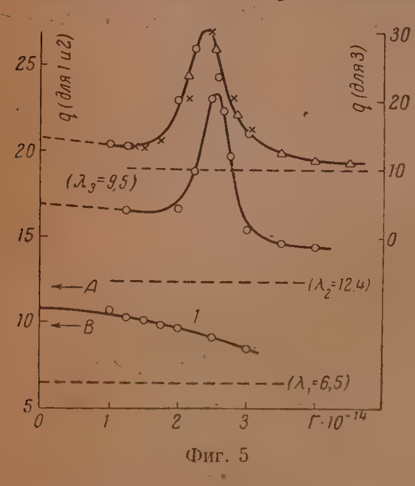
поверхности для диэтилового эфира по двум изотермам адсорбции при 15 и 25° по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. Результаты этих вычислений показаны кружками на кривой *1* фиг. 5.

Если допустить, что величина μ_e в первом приближении не зависит от температуры, то, находя $(d \ln p / dT)_\Gamma$ из уравнения (4) и подставляя эту производную в уравнение Клаузиуса — Клапейрона, мы получим следующее выражение для зависимости дифференциальной теплоты адсорбции q от Γ:

$$q = \left(\frac{d \ln H}{dT}\right)_\Gamma - 7{,}5\mu_e^2 N \Gamma^{3/2} = q_0 - 7{,}5\mu_e^2 N \Gamma^{3/2}, \tag{7}$$

где N — число Авогадро.

Выражение (7) позволяет в этом случае по одной изотерме адсорбции определить изменение q со степенью заполнения поверхности. Сплошная кривая *1* на фиг. 5 построена по уравнению (7). С этой целью вычисленные по уравнению (7) значения $q_0 - q$ были изображены как функция Γ, и полученная кривая путем ее переноса параллельно оси ординат была совмещена с точками, отмеченными кружками. Одновременно с этим величины Γ были построены в координатах $\lg(\Gamma/p)$, $\Gamma^{3/2}$, для 15 и 25°, и из полученных линейных графиков, соответствующих уравнению (4), были определены отрезки H_1 и H_2 на оси ординат. По этим отрезкам была найдена величина $q_0 \approx \Delta \ln H / \Delta T$. Это вычисление q_0 не может быть особенно точным из-за близости величин H_1 и H_2. На фиг. 5 стрелками *A* и *B* отмечена возможная погрешность определения q_0. Таким образом кривая $q = q(\Gamma)$ на фиг. 5 подтверждает справедливость уравнения (3) и предположение о практической независимости μ_e от температуры.



Фиг. 5

Вычисление величин q было проведено также для н. гептана. Результаты вычисления по уравнению Клаузиуса — Клапейрона, отмеченные кружками (для изотерм при 15 и 40°) и треугольниками (15—25°), по-

казаны на фиг. 5 (см. кривую *2*). Кривая $q = q(\Gamma)$ в этом случае характеризуется появлением резкого максимума при степени заполнения $\theta \approx 1$. Для большей уверенности в том, что этот максимум не вызван ошибками вычисления Γ, мы провели вычисление q непосредственно по двум кривым $\pi = \pi(\lg h)$, соответствующим различным температурам. С этой целью по уравнению Вильямса [9]

$$Q = \pi - T\left(\frac{d\pi}{dT}\right)_p \qquad (8)$$

были вычислены интегральные теплоты адсорбции Q, а затем путем графического дифференцирования полученной кривой $Q = Q(\Gamma)$ были найдены соответствующие значения дифференциальных теплот $q = \frac{dQ}{d\Gamma}$, показанные на кривой *2* фиг. 5 крестиками. Сравнение результатов обоих способов вычисления не оставляет сомнения в реальности этого максимума. Аналогичный максимум был получен при вычислении q по двум изотермам $\pi = \pi(\lg h)$ при 25 и 50° для бутилового спирта (кривая *3* на фиг. 5). Отметим, что для двух изомерных веществ: бутилового спирта и диэтилового эфира начальные теплоты адсорбции отличаются примерно на 6 ккал/моль, т. е. на величину, близкую к соответствующей разности скрытых теплот λ и, повидимому, близкую к энергии водородной связи для бутилового спирта.

В последние годы появилось несколько работ, посвященных исследованию адсорбции на однородных поверхностях, авторы которых обнаружили максимумы на кривых $q = q(\Gamma)$ при степенях заполнения $\theta \approx 1$ и иногда при $\theta \approx 2$. Упомянем здесь о работах Орра [10], который, повидимому, первый нашел подобные максимумы при изучении адсорбции Ar, O_2 и N_2 на KCl и CsJ, о работах Родина [11] по адсорбции N_2 на поверхности монокристаллов меди, о калориметрических измерениях Биба и Янга [12], изучивших кривые $q = q(\Gamma)$ при адсорбции Ar на кристаллическом препарате углерода — саже графон — и обнаруживших отчетливые максимумы при $\theta = 1$ и $\theta = 2$. В работе одного из авторов с Серпинским [13] также был найден максимум q при адсорбции N_2 на NaCl при —195°.

Все указанные примеры, наряду с приводимыми здесь случаями появления максимумов при адсорбции н. гептана, н. бутилового спирта и воды на ртути, позволяют думать, что максимумы на кривых $q = q(\Gamma)$ при адсорбции на однородных поверхностях вблизи $\theta = 1$ являются скорее правилом, чем исключением. При больших степенях заполнения поверхности начинают проявляться ван-дер-ваальсовы силы притяжения между адсорбированными молекулами, становящиеся заметными на малых расстояниях и растущие гораздо быстрее электростатических сил дипольного отталкивания.

В заключение рассмотрим несколько подробнее вопрос о полимолекулярной адсорбции на поверхности ртути на примере метилового спирта, для которого она особенно характерна. Для этого вещества с полярными молекулами небольшого размера уже при $h = 0{,}9$ толщина адсорбционной пленки составляет 8—10 слоев. В связи с выяснившейся неприменимостью уравнения полимолекулярной адсорбции Брунауера, Эммета и Теллера к изотермам адсорбции изученных нами веществ естественно установить, в какой степени данные для метилового спирта удовлетворяют уравнению полимолекулярной адсорбции, выведенному Френкелем [14] и независимо от него Хэлси и Хиллом (см., например, [5]) в предположении, что потенциал сил взаимодействия между молекулой и плоской поверхностью убывает, согласно Лондону, обратно пропорционально кубу расстояния. Это уравнение имеет такой вид:

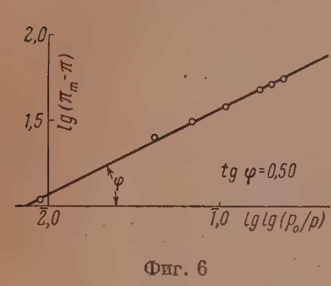
$$\ln\frac{p_0}{p} = \frac{K}{\nu^3} \simeq \frac{K'}{\Gamma^3}, \qquad (9)$$

где K — константа и ν — число слоев. Для толстых слоев Г пропорционально ν.

Легко показать при помощи адсорбционного уравнения Гиббса, что уравнению изотермы адсорбции (9) соответствует следующее уравнение изотермы поверхностного давления:

$$\lg(\pi_m - \pi) = \lg C + \frac{2}{3}\lg\left(\lg\frac{p_0}{p}\right), \tag{10}$$

где C — константа и π_m — значение π при $h = 1$. В случае выполнения уравнения (9), при изображении экспериментальных значений π в полимолекулярной области в координатах $\lg(\pi_m - \pi)$, $\lg\left(\lg\frac{p_0}{p}\right)$, мы должны получить прямую линию с угловым коэффициентом $^2/_3$. На фиг. 6 изображены результаты проверки уравнения (10) для метилового спирта при 25°. Экспериментальные точки удовлетворительно лежат на прямой линии, однако угловой коэффициент этой прямой не равен $^2/_3$, а очень близок к $^1/_2$. Легко убедиться в том, что при значении углового коэффициента $^1/_2$ вместо уравнения (9) мы получим следующее уравнение полимолекулярной адсорбции:



Фиг. 6

$$\ln\frac{p_0}{p} = \frac{B}{\Gamma^2}, \tag{11}$$

отличающееся от уравнения Гаркинса и Джуры [15] отсутствием свободного члена.

Измеряя адсорбцию газов при низких температурах на алюминиевой фольге весовым методом, Бауэрс [16] нашел, что уравнение (9) хорошо выполняется для азота. Однако позднее при изучении адсорбции гелия на алюминиевой фольге Бауэрс [17] показал, что толщина Δ полимолекулярной пленки гелия следующим образом зависит от расстояния d данной точки поверхности адсорбента от уровня жидкого гелия:

$$\Delta = Kd^{-1/n}, \tag{12}$$

причем $n = 2{,}0 \pm 0{,}3$.

Если учесть, что зависимость относительного давления над поверхностью жидкости от высоты d определяется барометрической формулой, то выражение (12) при $n = 2$ приводит к уравнению (11).

Таким образом, полимолекулярная адсорбция метилового спирта на ртути и гелия на алюминии описывается уравнением (11), а не уравнением (9). Однако на основании этого результата было бы по крайней мере преждевременно говорить о неприменимости уравнения (9) при рассмотрении полимолекулярной адсорбции на гладких поверхностях. Очевидно, этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Авторы глубоко благодарны В. В. Серпинскому, М. М. Дубинину, Б. В. Ильину и А. И. Сарахову за интерес к этой работе, ценные советы и помощь в постановке исследования.

ВЫВОДЫ

1. Показана выполнимость уравнения состояния для случая нелокализованной адсорбции с учетом электростатического отталкивания одинаково ориентированных дипольных молекул для диэтилового эфира, ацетона, н. гептана и толуола на ртути. Установлено, что это уравнение должно выполняться одновременно с уравнением Фольмера. Указанное

уравнение дополнительно проверено путем вычисления теплот адсорбции диэтилового эфира.

2. Есть основания считать, что при адсорбции на ртути ацетона, толуола, н. гептана и диэтилового эфира в молекулах этих веществ индуцируются дипольные моменты, сравнимые по величине с дипольными моментами полярных молекул.

3. На кривых зависимости дифференциальных теплот адсорбции от степени заполнения поверхности в случае н. гептана, н. бутилового спирта и воды обнаружены максимумы при степенях заполнения, близких к единице.

4. Показано, что в области полимолекулярной адсорбции для метилового спирта на ртути не соблюдается уравнение Френкеля — Хэлси — Хилла. Найдено, что экспериментальные данные в этом случае находятся в хорошем соответствии с результатами непосредственного измерения полимолекулярной адсорбции гелия на алюминии.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
26.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беринг, К. А. Иойлева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 9.
2. Б. П. Беринг, К. А. Иойлева, ДАН 93, 85 (1953).
3. C. Kemball, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. 187 A, 53 (1946).
4. C. Kemball, Proc. Roy. Soc. 187 A, 73 (1946); 190 A, 117 (1947).
5. M. H. Polley, W. D. Schaeffers, W. R. Smith, J. Phys. Chem. 57, 469 (1953).
6. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН 79, 273 (1951).
7. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Проблемы кинетики и катализа, 7, Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 383.
8. J. C. P. Mignolet, J. Chem. Phys. 21, 1298 (1953).
9. A. M. Williams, Proc. Roy. Soc. (Edinburgh) 38, 23 (1918).
10. W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc. 35, 1247 (1939); Proc. Roy. Soc. 173 A, 349 (1939).
11. T. N. Rhodin, J. Am. Chem. Soc. 72, 5102 (1950); 73, 3143 (1951).
12. R. A. Beebe, D. M. Joung, J. Phys. Chem. 38, 93 (1954).
13. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН 94, 497 (1954).
14. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.— Л., 1945.
15. W. D. Harkins, C. Jura, J. Chem. Phys. 12, 112 (1944).
16. R. Bowers, Phil. Mag. 44, 467 (1953).
17. R. Bowers, Phys. Rev. 91, 1016 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

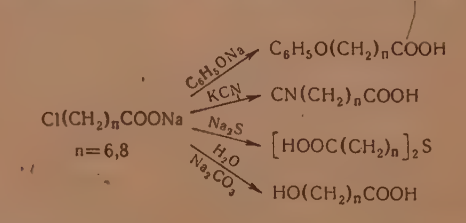
1955, № 2

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН

ω-ХЛОРКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В то время как высшие ω-бромкарбоновые кислоты $Br(CH_2)_nCOOH$ достаточно подробно исследованы и находят широкое применение в разнообразных синтезах, соответствующие ω-хлоркарбоновые кислоты изучены сравнительно мало, повидимому, из-за предположения о малой реакционной способности в них атома хлора и трудности получения. Между тем в последнее время найден удобный способ синтеза ряда ω-хлоркарбоновых кислот. Этот способ состоит в гидролизе концентрированной серной кислотой α,α,α,ω-тетрахлоралканов $Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3$, получающихся при реакции этилена и четыреххлористого углерода под давлением [1, 2], и дает кислоты с нечетным числом углеродных атомов. Таким путем из 1,1,1,5-тетрахлорпентана, 1,1,1,7-тетрахлоргептана и 1,1,1,9-тетрахлорнонана были получены δ-хлорвалериановая, 7-хлоргептановая и 9-хлорнонановая кислоты [1, 3]. Нами в настоящей работе были выделены из продуктов реакции этилена и четыреххлористого углерода последующие тетрахлоралканы и гидролизом их получены: 11-хлорундекановая, 13-хлортридекановая и 15-хлорпентадекановая кислоты. Исследованные нами на отдельных примерах некоторые реакции ω-хлоркарбоновых кислот показывают, что эти хлоркислоты с успехом могут применяться вместо соответствующих бромкислот. При действии алкоголята натрия на этиловые эфиры δ-хлорвалериановой и 7-хлоргептановой кислот гладко образуются соответствующие алкоксипроизводные. Реакция этиловых эфиров δ-хлорвалериановой и 7-хлоргептановой кислот с натрмалоновым эфиром в присутствии иодистого натрия с хорошим выходом приводит к 1,1,5-трикарбэтоксипентану и 1,1,7-трикарбэтоксигептану, которые при гидролизе разбавленной соляной кислотой дают пимелиновую и азелаиновую кислоты соответственно.

7-Хлоргептановая и 9-хлорнонановая кислоты в виде своих солей в водных растворах легко реагируют с фенолятом натрия, цианистым натрием или гидролизуются в присутствии оснований в ω-оксикарбоновые кислоты. Ранее нами и Петровой [4] было также показано, что обе эти хлоркислоты при реакции с сернистым натрием в водном растворе легко дают соответствующие ω,ω'-тиодикарбоновые кислоты.



Окисление 7-оксигептановой кислоты концентрированной азотной кислотой дает с хорошим выходом пимелиновую кислоту, при гидриро-

вании 7-циангептановой кислоты в растворе аммиака со скелетным никелевым катализатором' получается 8-аминооктановая кислота. При действии фенолята натрия или цианистого натрия в водном растворе на соли δ-хлорвалериановой кислоты не получается соответствующих производных, а образуется δ-валеролактон (или δ-оксивалериановая кислота), который в этих условиях не вступает в дальнейшую реакцию. Однако тиофенолят натрия с δ-хлорвалериановой кислотой с хорошим выходом дает δ-фенилмеркаптовалериановую кислоту. δ-Феноксивалериановая кислота может быть получена из δ-хлорвалериановой кислоты только через δ-валеролактон при нагревании последнего с безводным фенолятом натрия при высокой температуре аналогично получению γ-феноксимасляной кислоты из γ-бутиролактона [5].

7-Хлоргептановая кислота через бетаин 7-N-триметилгептановой кислоты, путем расщепления последнего щелочью, была превращена в 6-гептеновую кислоту

$$Cl(CH_2)_6COOH \rightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}(CH_2)_6COO^- \xrightarrow{NaOH} CH_2=CH-(CH_2)_4COOH+(CH_3)_3N.$$

Исследована реакция ω-хлоркарбоновых кислот с бензолом в присутствии хлористого алюминия. Ранее было показано, что γ-хлормасляная кислота с бензолом дает γ-фенилмасляную кислоту [6]. Подобным образом δ-хлорвалериановая кислота при применении хлористого алюминия в молярном отношении 1 : 1 дает с высоким выходом δ-фенилвалериановую кислоту, при увеличении количества хлористого алюминия, наряду с δ-фенилвалериановой кислотой образуется α-бензсуберон:

$$C_6H_6+Cl(CH_2)_4COOH \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5(CH_2)_4COOH+$$

Следует отметить, что выход δ-фенилвалериановой кислоты при реакции с δ-хлорвалериановой кислотой выше, чем указывается при реакции с δ-валеролактоном [7]. 7-Хлоргептановая, 9-хлорнонановая и 11-хлорундекановая кислоты в отличие от низших кислот вступают в реакцию с бензолом в присутствии хлористого алюминия с изомеризацией, так как полученные фенилгептановая, фенилнонановая и фенилундекановая кислоты оказались отличными от известных 7-фенилгептановой [8], 9-фенилнонановой [9] и 11-фенилундекановой кислот [10]. При окислении фенилнонановой и фенилгептановой кислот хромовым ангидридом в уксусной кислоте был выделен ацетофенон*, что говорит о присутствии в кислотах группировки $C_6H_5CH(CH_3)$. Строение средней части молекулы не исследовалось. Повидимому, реакция для указанных кислот протекает в основном по схеме:

$$C_6H_6+Cl(CH_2)_nCOOH \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\overset{\overset{CH_2}{|}}{C}H-(CH_2)_{n-2}COOH,$$

где $n=6$, 8, 10.

Конденсация хлорангидридов δ-хлорвалериановой и 7-хлоргептановой кислот с бензолом в присутствии хлористого алюминия протекает обычным образом и дает соответствующие ω-хлоралкилфенилкетоны:

$$C_6H_6+ClCO(CH_2)_nCl \xrightarrow{AlC_3} C_6H_5CO(CH_2)_nCl,$$

где $n=4$, 6.

---

* Окисление в подобных условиях δ-фенилвалериановой кислоты дает γ-бензоилмасляную кислоту.

В целях характеристики указанных выше ω-хлоркарбоновых кислот получен ряд их производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция этилена и четыреххлористого углерода для получения α,α,α,ω-тетрахлоралканов проводилась, как описано ранее [1].

δ-Хлорвалериановая кислота получалась гидролизом 1,1,1,5-тетрахлорпентана, как описано [1, 3]; амид имел т. пл. 78—79° (из бензола)

Найдено %: N 10,45; 10,52
$C_5H_{10}ClNO$. Вычислено %: N 10,33

Анилид имел т. пл. 108—109° (из бензола)

Найдено %: N 6,67; 6,59
$C_{11}H_{14}ClNO$. Вычислено %: N 6,63

7-Хлоргептановая кислота получалась гидролизом 1,1,1,7-тетрахлоргептана, как описано [1, 3]. Этиловый эфир имел т. кип. 122—123° (11 мм); n_D^{20} 1,4392; d_4^{20} 1,0110; найдено *MR* 50,10; вычислено *MR* 50,27.

Найдено %: C 56,24; 56,30; H 8,95; 8,84
$C_9H_{17}ClO_2$. Вычислено %: C 56,10; H 8,83

Анилид имел т. пл. 85—86° (из бензола)

Найдено %: N 5,83; 5,87
$C_{13}H_{18}ClNO$. Вычислено %: N 5,86

Амид имел т. пл. 82—83° (из бензола)

Найдено %: N 8,46; 8,48
$C_7H_{14}ClNO$. Вычислено %: N 8,57

9-Хлорнонановая кислота получалась гидролизом 1,1,1,9-тетрахлорнонана, как описано [1, 3]; т. пл. 29—30° (из петролейного эфира). Этиловый эфир имел т. кип. 136—137° (8 мм); n_D^{20} 1,4434; d_4^{20} 0,9854; найдено *MR* 59,37; вычислено *MR* 59,51

Найдено %: C 59,72; 59,60; H 9,42; 9,52
$C_{11}H_{21}ClO_2$. Вычислено %: C 59,84; H 9,58

Хлорангидрид имел т. кип. 100—101° (3 мм); амид — т. пл. 76—77° (из бензола).

Найдено %: N 7,40; 7,58
$C_9H_{18}ClNO$. Вычислено %: N 7,32

Анилид имел т. пл. 95—96° (из метанола)

Найдено %: N 5,16; 5,12
$C_{15}H_{22}ClNO$. Вычислено %: N 5,04

Нитрил кипел при 105—106° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4512; d_4^{20} 0,9695; найдено *MR* 48,21; вычислено *MR* 48,44

Найдено %: N 8,22, 8,16
$C_9H_{16}ClN$. Вычислено %: N 8,07

11-Хлорундекановая кислота. 1,1,1,11-Тетрахлорундекан кипел при 141—142° (3 мм); n_D^{20} 1,4822; d_4^{20} 1,1558; найдено *MR* 72,55; вычислено *MR* 72,46

Найдено %: C 45,06; 45,08; H 6,89; 6,77
$C_{11}H_{20}Cl_4$. Вычислено %: C 44,96; H 6,80

77 г тетрахлорундекана и 250 г концентрированной серной кислоты (92—93%) при энергичном перемешивании нагревались на водяной бане в течение 1,5 часа. За это время выделилось почти теоретическое количество хлористого водорода. Реакционная смесь охлаждалась, выливалась на лед, а хлорундекановая кислота экстрагировалась четыреххлористым углеродом. Экстракт промывался дважды водой и сушился хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток закристаллизовывался, однако для очистки хлоркислоты необходима вакуумная перегонка. Получено 41,2 г (71,5% от теорет.) 11-хлорундекановой кислоты, т. кип. 149—151° (1,5 мм); т. пл. 41—42°. Литературные данные: т. пл. 39—40° [11].

Найдено %: C 59,94; 59,82; H 9,43; 9,56
$C_{11}H_{21}ClO_2$. Вычислено %: C 59,86; H 9,52

Этиловый эфир имел т. кип. 133—134° (3 мм); n_D^{20} 1,4469; d_4^{20} 0,9646; найдено *MR* 68,68; вычислено *MR* 68,75

Найдено %: C 62,92; 62,90; H 10,05; 10,16
$C_{13}H_{25}ClO_2$. Вычислено %: C 62,75; H 10,12

Хлорангидрид кипел при 133—134° (4,5 мм); амид имел т. пл. 89—90° (из бензола).

Найдено %: N 6,42; 6,48
$C_{11}H_{22}ClNO$. Вычислено %: N 6,37

Анилид плавился при 69—70° (из метанола)

Найдено %: N 4,66; 4,76
$C_{17}H_{26}ClNO$. Вычислено %: N 4,89

Нитрил имел т. кип. 125—126° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 0,9505; найдено *MR* 57,52; вычислено *MR* 57,68

Найдено %: N 7,13; 7,06
$C_{11}H_{20}ClN$. Вычислено %: N 6,96

13-Хлортридекановая кислота. 1,1,1,13-Тетрахлортридекан имел т. кип. 152—153° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 1,1290; найдено *MR* 81,63; вычислено *MR* 81,70

Найдено %: C 48,56; 48,69; H 7,28; 7,41; Cl 43,91
$C_{13}H_{24}Cl_4$. Вычислено %: C 48,47; H 7,45; Cl 44,08

Гидролиз тетрахлортридекана дает 13-хлортридекановую кислоту с выходом в 42%. При реакции происходит значительное смолообразование. Температура плавления 13-хлортридекановой кислоты 52—53° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 62,98; 62,96; H 10,25; 19,16
$C_{13}H_{25}ClO_2$. Вычислено %: C 62,83; H 10,05

Этиловый эфир кипел при 147—149° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4535; d_4^{20} 0,9604; найдено *MR* 77,92; вычислено *MR* 77,99

Найдено %: C 65,18; 65,28; H 10,56; 10,42
$C_{15}H_{29}ClO_2$. Вычислено %: C 65,06; H 10,55

Хлорангидрид имел т. кип. 146—147° (1,5 мм); анилид плавился при 70—71° (из метанола).

Найдено %: N 4,40; 4,43
$C_{19}H_{30}ClNO$. Вычислено %: N 4,32

15-Хлорпентадекановая кислота. 1, 1, 1, 15-Тетрахлорпентадекан имел т. кип. 176 – 178° (1 мм); n_D^{20} 1,4858; d_4^{20} 1,1078; найдено *MR* 90,75; вычислено *MR* 90,94

Найдено %: C 51,30; 51,26; H 7,77; 7,60
$C_{15}H_{28}Cl_4$. Вычислено %: C 51,43; H 8,00

Гидролиз тетрахлорпентадекана дает 15-хлорпентадекановую кислоту с выходом в 24%, т. пл. 62—63° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 65,03; 65,22; H 10,63; 10,75
$C_{15}H_{29}ClO_2$. Вычислено %: C 65,13; H 10,49

Этиловый эфир имел т. кип. 168—170° (1,5 мм); т. пл. 31,5—32,5° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 66,83; 66,88; H 10,98; 10,82
$C_{17}H_{33}ClO_2$. Вычислено %: C 66,95; H 10,90

Хлорангидрид кипел при 165—166° (1,5 мм); его т. пл. 30—31° (из петролейного эфира); анилид плавился при 79—80° (из метанола).

Найдено %: N 4,08; 4,06
$C_{21}H_{34}ClNO$. Вычислено %: N 3,98

Этиловый эфир δ-этоксивалериановой кислоты. 50 г этилового эфира δ-хлорвалериановой кислоты нагревались с этилатом натрия (из 7,7 г натрия в 90 мл абсолютного спирта) в течение 5 час. Спирт отгонялся, к остатку добавлялась вода, выделившееся масло экстрагировалось бензолом. При перегонке продуктов реакции получено небольшое количество этилового эфира аллилуксусной кислоты и 42,1 г этилового эфира δ-этоксивалериановой кислоты; т. кип. 87—88° (10 мм); n_D^{20} 1,4225; d_4^{20} 0,9386; найдено *MR* 47,16; вычислено *MR* 47,06.

Найдено %: C 62,15; 62,24; H 10,48; 10,51
$C_9H_{18}O_3$. Вычислено %: C 62,07; H 10,34

Этиловый эфир 7-этоксигептановой кислоты. При нагревании 48 г этилового эфира 7-хлоргептановой кислоты с этилатом натрия (из 6,3 г натрия в 80 мл абсолютного этанола) в течение 5 час. получено 45,3 г этилового эфира 7-этоксигептановой кислоты; т. кип. 77—78° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4292; d_4^{20} 0,9290; найдено *MR* 56,36; вычислено *MR* 56,30.

Найдено %: C 65,21; 65,18; H 10,81; 10,96
$C_{11}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 65,34; H 10,89

Этиловый эфир α-карбэтоксипимелиновой кислоты. 45 г этилового эфира δ-хлорвалериановой кислоты, натрмалоновый эфир (из 70 г малонового эфира и 7,5 г натрия) и 10 г иодистого натрия в 90 мл абсолютного спирта нагревались в течение 6 час. Спирт отгонялся, к остатку добавлялась вода, выделившееся масло экстрагировалось бензолом. При перегонке в вакууме получено 67 г этилового эфира α-карбэтоксипимелиновой кислоты (87% от теорет.) с т. кип. 147—149° (2 мм); n_D^{20} 1,4389; d_4^{20} 1,0568; найдено *MR* 71,65; вычислено *MR* 71,81.

Найдено %: C 58,48; 58,53; H 8,17; 8,22
$C_{14}H_{24}O_6$ Вычислено %: C 58,33; H 8,33

60 г трикарбонового эфира нагревались при кипении с 400 мл разбавленной соляной кислоты (1:1) в течение 4 час. Соляная кислота отгонялась в вакууме, остаток нагревался при 180—190° в течение 30 мин. до конца выделения CO_2. Получено 31,2 г пимелиновой кислоты с т. пл. 103—104°.

Этиловый эфир α-карбэтоксиазелаиновой кислоты. 20 г этилового эфира 7-хлоргептановой кислоты, натрмалоновый эфир (из 32 г малонового эфира и 2,6 г натрия) и 5 г иодистого натрия в 50 мл абсолютного спирта нагревались в течение 10 час. Получено 25,2 г этилового эфира α-карбэтоксиазелаиновой кислоты (79% от теорет.), т. кип. 169—170° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4419; d_4^{20} 1,0316; найдено *MR* 81,03; вычислено *MR* 81,04.

Найдено %: C 60,92; 60,98; H 8,89; 8,83
$C_{16}H_{28}O_6$ Вычислено %: C 60,76 H 8,86

Гидролиз трикарбонового эфира разбавленной соляной кислотой с хорошим выходом дает азелаиновую кислоту.

9-Феноксинонановая кислота. Раствор 10 г 9-хлорнонановой кислоты, 10 г фенола и 7 г едкого натра в 40 мл воды нагревались с обратным холодильником в течение 3 час. Раствор охлаждался, фильтровался и подкислялся соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывался и тщательно промывался водой. Получено 11,8 г 9-феноксинонановой кислоты (выход 91% от теорет.), т. пл. 69—70° (из водного метилового спирта).

Найдено %: C 72,15; 72,18; H 8,98; 8,79
$C_{15}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 72,00; H 8,80

7-Феноксигептановая кислота. Раствор 10 г 7-хлоргептановой кислоты, 11,5 г фенола и 7,2 г едкого натра в 40 мл воды нагревали в течение 5 час. Получено 10,2 г 7-феноксигептановой кислоты; т. пл. 56—57°.

δ-Феноксивалериановая кислота. 20 г δ-валеролактона и фенолят натрия, полученный из 20 г фенола, нагревались при 200—210° в течение 4,5 часа. Сплав охлаждался, растворялся в воде и подкислялся соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывался и промывался водой. Получено 29,5 г δ-феноксивалериановой кислоты (81% от теорет.), т. пл. 65—66°

δ-Фенилмеркаптовалериановая кислота. Раствор 10 г δ-хлорвалериановой кислоты и 3 г едкого натра в 10 мл воды смешивался с раствором 10 г тиофенола и 3,8 г едкого натра в 15 мл воды. При сливании растворов происходит разогревание. После кипячения в течение 2 час. раствор охлаждался, подкислялся соляной кислотой. Тиофенол отгонялся с водяным паром. Получено 10,2 г δ-фенилмеркаптовалериановой кислоты (выход 65% от теорет.), т. пл. 63—64° (из бензола — лигроина). Литературные данные: т. пл. 57° [12].

Найдено %: C 62,76; 62,57; H 6,34; 6,31; S 15,04; 15,10
$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 62,80 H 6,56 S 15,21

7-Циангептановая кислота. 16,5 г 7-хлоргептановой кислоты и 4 г едкого натра растворялись в 30 мл воды. К раствору прибавлялось 8 г цианистого натрия в 20 мл воды, и смесь нагревалась при 95—100° в течение 1,5 часа. После охлаждения прибавлялась соляная кислота, и выделившееся масло экстрагировалось бензолом. При перегонке в вакууме получено 9,8 г 7-циангептановой кислоты (63% от теорет.), т. кип. 145—147° (1,5 мм); т. пл. 39—40° (из петролейного эфира — бензола).

Найдено %: N 9,09; 9,06
$C_3H_{13}NO_2$. Вычислено %: N 9,05

8-Аминооктановая кислота. 10 г 7-циангептановой кислоты в растворе 30 мл 25%-ного аммиака гидрировались при 65—70° и 90 атм давления со скелетным никелевым катализатором в течение 2 час. Раствор отфильтровывался от катализатора и упаривался до удаления аммиака, разбавлялся водой до 50 мл и пропускался ток сероводорода для осаждения никеля. Сульфид никеля отфильтровывался; для обесцвечивания фильтрат кипятился с углем, упаривался на водяной бане до начала

кристаллизации, добавлялся этанол. Выпавший при охлаждении осадок собирался на фильтре и промывался спиртом. Получено 9,2 г 8-аминооктановой кислоты, т. пл. 187—188° (из воды). Литературные данные: т. пл. 172° [13].

Найдено %: N 8,71; 8,70
$C_8H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 8,81

7-Оксигептановая кислота. 82 г 7-хлоргептановой кислоты и 21 г едкого натра растворялись в 150 мл воды и смешивались с раствором 53 г соды в 250 мл воды. Раствор нагревался в автоклаве при 140—150° в течение 3 час., охлаждался и отфильтровывался от нерастворимого продукта (4 г, повидимому, полимер 7-оксигептановой кислоты, так как при нагревании с раствором щелочи дает 7-оксигептановую кислоту) и подкислялся вычисленным количеством разбавленной серной кислоты. Выделившееся масло экстрагировалось эфиром; эфирный экстракт сушился сернокислым магнием. После удаления эфира получено 62,3 г 7-оксигептановой кислоты в виде сиропа. При окислении этого продукта азотной кислотой (*d* 1,40—1,42) получена с хорошим выходом пимелиновая кислота.

6-Гептеновая кислота. Раствор 18 г 7-хлоргептановой кислоты, 13,5 г едкого натра и 23 г хлоргидрата триметиламина в 100 мл воды нагревался в течение 3 час. в автоклаве при 130—140°. Раствор упаривался на $^3/_4$ объема, добавлялось 28 г едкого натра, и смесь нагревалась в медной чашке при перемешивании сначала при 130—140°, а затем при 160—185° до прекращения выделения триметиламина (1 час). Время от времени добавлялась небольшими порциями вода для восполнения испаряющейся воды. Горячая смесь разбавлялась водой, охлаждалась и подкислялась разбавленной серной кислотой. Выделившееся масло экстрагировалось эфиром. Экстракт сушился хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 10,1 г 6-гептеновой кислоты, т. кип. 118—120° (14 мм): n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,9500. *p*-Толуидид имел т. пл. 60—61°. Литературные данные: 6-гептеновая кислота; n_D^{17} 1,4425; d_4^{17} 0,952; *p*-толуидид, т. пл. 59,6° [14]. Амид имел т. пл. 83—84° (из воды).

Найдено %: N 9,15; 9,21
$C_7H_{13}NO$. Вычислено %: N 9,06

δ-Хлорвалерофенон. К раствору 31 г хлорангидрида δ-хлорвалериановой кислоты в 40 мл бензола при охлаждении постепенно прибавлялось 28 г хлористого алюминия. Происходит разогревание, выделение хлористого водорода и растворение хлористого алюминия. После прибавления всего количества хлористого алюминия раствор оставлялся стоять на 1 час, а затем нагревался в течение 5 мин. до кипения, охлаждался и выливался на лед. Бензольный слой отделялся, промывался водой. После удаления растворителя остаток закристаллизовался. Получено 35,4 г δ-хлорвалерофенона (90% от теорет.), т. пл. 49—50° (из спирта). Литературные данные: т. пл. 51° [15].

ω-Хлорэнантофенон. К раствору 11 г хлорангидрида 7-хлоргептановой кислоты в 12 мл бензола при охлаждении постепенно прибавлялось 8,3 г хлористого алюминия. После часового стояния реакционная смесь вылита на лед. Получено 9,5 г ω-хлорэнантофенона (72% от теорет.); т. кип. 147—148° (1,5 мм); т. пл. 34—35° (из метанола).

Найдено %: C 69,32; 69,29; H 7,68; 7,52
$C_{13}H_{17}ClO$. Вычислено %: C 69,48; H 7,57

2,4-Динитрофенилгидразон имел т. пл. 110—111° (из CH_3COOH)

Найдено %: N 12,82; 12,86
$C_{21}H_{25}ClN_4O_4$ Вычислено %: N 12,94

δ-Фенилвалериановая кислота. К раствору 25 г δ-хлорвалериановой кислоты в 75 мл бензола постепенно прибавлялось 28 г хлористого алюминия. Раствор нагревался в течение часа на водяной бане, охлаждался и выливался в смесь льда и соляной кислоты. Бензольный раствор промывался водой и сушился хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получено 26,5 г δ-фенилвалериановой кислоты (выход 80% от теорет.); т. кип. 132—133° (1,5 мм); т. пл. 59—60°.

При реакции 20 г δ-хлорвалериановой кислоты в 65 мл бензола и 40 г хлористого алюминия в аналогичных условиях получено 14,1 г δ-фенилвалериановой кислоты и 5,5 г α-бензсуберона с т. кип. 124—125° (7 мм); n_D^{20} 1,5618; d_4^{20} 1,0780. Динитрофенилгидразон имел т. пл. 171—172°.

Фенилгептановая кислота. К раствору 20 г 7-хлоргептановой кислоты в 70 мл бензола постепенно прибавлялось 18 г хлористого алюминия. После нагревания в течение 35 мин. раствор охлаждался и выливался в смесь льда и соляной кислоты. Бензольный раствор промывался водой и сушился хлористым кальцием. Получено 19,1 г фенилгептановой кислоты (76,5% от теорет.); т. кип. 165—166° (3 мм); n_D^{20} 1,5089; d_4^{20} 1,0206; найдено MR 60,26; вычислено MR 60,17.

Найдено %: C 75,56; 75,52; H 8,91; 8,86
$C_{13}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 75,72; H 8,73

Амид плавился при 55,5—56,5° (из эфира + петролейный эфир). Литературные данные: амид 7-фенилгептановой кислоты имеет т. пл. 89° [8].

Найдено %: N 6,68; 6,76
$C_{13}H_{19}NO$ Вычислено %: N 6,83

При окислении фенилгептановой кислоты хромовым ангидридом, как это описано ниже для финилнонановой кислоты, получен ацетофенон.

Фенилнонановая кислота. К раствору 20 г 9-хлорнонановой кислоты в 70 мл бензола прибавлялось 16 г хлористого алюминия, и раствор нагревался на водяной бане в течение 45 мин. Получено 18,3 г фенилнонановой кислоты, т. кип. 155—157° (1 мм); n_D^{20} 1,5043; d_4^{20} 0,9957; найдено MR 69,62; вычислено MR 69,40. Литературные данные: 9-фенилнонановая кислота плавится при 29—30°; т. кип. 215° (12 мм) [9].

Найдено %: C 76,84; 76,78; H 9,32; 9,24
$C_{15}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 76,92; H 9,40

К раствору 10 г фенилнонановой кислоты в 36 мл ледяной уксусной кислоты при охлаждении прибавлялся раствор 12 г хромового ангидрида в 30 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл воды. Смесь оставлялась на несколько дней при комнатной температуре, разбавлялась водой и экстрагировалась хлороформом. Экстракт сушился сернокислым магнием. При перегонке в вакууме получено ~1,2 г низкокипящей фракции и 4,1 г исходной фенилнонановой кислоты. Из низкокипящей фракции при обработке 2,4-динитрофенилгидразином получен 3,4-динитрофенилгидразон ацетофенона; т. пл. 237—238° (из уксусной кислоты); температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом 237—238°, а при действии гидроксиламина получен оксим ацетофенона; т. пл. 58—59°, температура смешанной пробы с заведомым образцом 58—59°.

Фенилундекановая кислота. Из 11 г 11-хлорундекановой кислоты, 60 мл бензола и 7,5 г хлористого алюминия получено 7,9 г фенилундекановой кислоты; т. кип. 186—188° (3 мм); n_D^{20} 1,5005; d_4^{20} 0,9779; найдено MR 78,87; вычислено MR 78,65.

Найдено %: C 77,93; 78,02; H 9,94; 9,94
$C_{17}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 77,92; H 9,93

ВЫВОДЫ

1. Гидролизом соответствующих α,α,α,ω-тетрахлоралканов получены: 11-хлорундекановая, 13-хлортридекановая и 15-хлорпентадекановая кислоты.

2. Изучена реакционная способность ряда ω-хлоркарбоновых кислот.

3. Показано, что конденсация δ-хлорвалериановой кислоты с бензолом в присутствии хлористого алюминия проходит без изомеризации, а конденсация 7-хлоргептановой, 9-хлорнонановой и 11-хлорундекановой кислот проходит с изомеризацией.

4. В целях характеристики изученных ω-хлоркарбоновых кислот получены некоторые их производные.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Joyce, W. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc. 70, 2529 (1948).
2. W. Hanford, R. Joyce, Ам. пат. 2440800, CA 42, 6373 (1948).
3. R. Joyce, Ам. пат. 2398430, CA 40, 3768 (1946).
4. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 253.
5. Герм. пат. 741687, С. 1944, 1, 907.
6. J. Eykmann, Chem. Weekblad 4, 727 (1907).
7. R. Christian, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1591 (1952).
8. J. v. Brann, Ber. 44, 2878 (1911).
9. H. G. Raper E. J. Wayne, Biochem. J. 22, 194 (1928).
10. E. Fourneau, P. Baranger, Bull. Soc. Chim. 49, 1161 (1931).
11. E. Abraham, J. Smith, J. Chem. Soc. 1936, 1605.
12. P. Cagiaut, A. Deluzarche, C. r. 223, 677 (1946).
13. A. Geldsobel, Ber. 27, 3128 (1894).
14. O. Wallach, Ann. 312, 207 (1900), P. Gaubert, R. Linstead, H. Rydon, J. Chem. Soc. 1937, 1971.
15. H. Normant, C. r. 231, 909 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, В. Н. КОСТ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ХЛОРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИХЛОРПРОИЗВОДНЫХ, СОДЕРЖАЩИХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ГРУППЫ

Взаимодействие хлора с непредельными углеводородами — процесс весьма сложный и в зависимости от условий хлорирование олефинов течет по гетеролитическому (электрофильному) или гомолитическому механизму. Начальные и конечные продукты реакции, например строения $CH_2 = \overset{|}{C} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - H$ и $CH_2 = \overset{|}{C} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - Cl$, легко изомеризуются; первоначально образующиеся соединения могут вступать в дальнейшие реакции с хлором и хлористым водородом, в результате — это взаимодействие может идти по разным направлениям. К наиболее важным направлениям реакции между хлором и олефинами относятся получение предельных продуктов присоединения и непредельных хлоролефинов в результате аллильного хлорирования. Под «аллильным» хлорированием подразумевается замещение водорода, стоящего у углерода, соседнего с двойной связью; положение атома хлора, вступающего при этом в молекулу, определяется механизмом реакции.

Непредельные углеводороды с разветвленной цепью, содержащие при двойной связи третичный атом углерода, взаимодействуют с хлором с образованием хлоролефинов уже при комнатной температуре, как это впервые заметили Львов и Шешуков [1]. В дальнейшем эта важная реакция исследовалась рядом русских ученых: Кондаковым, Погоржельским, Остромысленским, Тищенко и др.

Иначе ведут себя олефины с нормальной цепью. При низких температурах они присоединяют хлор по двойной связи, при высоких температурах (для пропилена 300 — 600°) они претерпевают аллильное хлорирование с образованием хлоролефинов [2]. Для 1,2-дизамещенных этиленов известны случаи, когда взаимодействие с хлором при слабом нагревании приводит к образованию небольших количеств хлоролефинов наряду с продуктами присоединения. Так, например, при действии хлора на пентен-2 в среде четыреххлористого углерода при нагревании наряду с продуктом присоединения выделен с небольшим выходом 1-хлорпентен-2 [3].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия хлора с соединениями, содержащими дихлорвинильную группу и реакции дегидрохлорирования полученных полихлорпроизводных. При этом в связи с тем, что соединения строения $CCl_2 = \overset{|}{C} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - Cl$, в отличие от $CH_2 = \overset{|}{C} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - Cl$, инертны к анионотропной аллильной перегруппировке [4], можно ожидать, что закономерности хлорирования здесь будут несколько более простыми.

Нами изучено действие хлора на соединения строения:

$$CCl_2 = CX - CH_2Y,$$

где $X = H$, Cl; $Y = C_6H_5$, OCH_3, $N(C_2H_5)_2$, NO_2. В перечисленных соединениях легкость замещения аллильных атомов водорода хлором должна зависеть от природы заместителей, связанных с метиленовой группой. Хлорирование проводилось в мягких условиях в четыреххлористом углероде обычно при охлаждении; в случае более трудно реагирующих веществ применялось нагревание и освещение лампочкой накаливания в 150 W.

Перечисленные соединения по их отношению к хлору можно разделить на две группы; к первой относятся:

$$CCl_2 = CH - CH_2C_6H_5,\ CCl_2 = CCl - CH_2C_6H_5,\ CCl_2 = CH - CH_2 - NO_2,$$

гладко присоединяющие хлор по схеме (1):

$$CCl_2 = CXCH_2Y + Cl_2 \longrightarrow CCl_3CXClCH_2Y. \qquad (1)$$

В этих случаях выделения хлористого водорода, связанного с наступлением аллильного хлорирования, почти не наблюдалось. Авторами данной статьи и Захаркиным [5] было показано, что соединения строения $CCl_2 = CH - CH_2 - CN$ и $CCl_2 = CH - CH_2 - COOH$ также гладко присоединяют хлор без заметного образования продуктов аллильного хлорирования.

Ко второй группе относятся соединения строения:

$$CCl_2 = CH - CH_2OCH_3,\ CCl_2 = CCl - CH_2OCH_3,\ CCl_2 = CHCH_2N(C_2H_5)_2,$$

характеризующиеся тем, что в самых мягких условиях при температуре $-5 - 0°$, без освещения, они вступают в реакцию с хлором с сильным выделением хлористого водорода, указывающим на идущее аллильное хлорирование. Хлорирование в основном здесь проходит по схеме (2).

$$CCl_2 = CX - CH_2Y + 2Cl_2 \longrightarrow CCl_3CXClCHClY + HCl. \qquad (2)$$

Эти данные показывают, что в соединениях строения $CCl_2 = CX - CH_2Y$, в которых метиленовая группа связана с заместителем — электроноакцептором, замещение водорода хлором затруднено. В тех соединениях, в которых метиленовая группа связана с заместителем электронодонором, замещение водорода на хлор облегчено. Этот вывод подтверждается и тем, что при взаимодействии с хлором соединений, отнесенных ко второй группе, в среде соляной кислоты, аллильное хлорирование по схеме (2) начинает играть подчиненную роль и реакции текут в основном по схеме (1). Это, очевидно, связано с тем, что электронодонорные группы в этих условиях превращаются в электроноакцепторные, как это выражено схемами:

$$CCl_2 = CX - CH_2OCH_3 + HCl \rightleftarrows [CCl_2 = CH - CH_2\overset{+}{O}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{- CH_3}]Cl'$$

$$CCl_2 = CH - CH_2N(C_2H_5)_2 + HCl \rightleftarrows [CCl_2 = CH - CH_2\overset{+}{N}H(C_2H_5)_2]Cl'$$

Известно также, что диаллиловый эфир [6], аллиловый спирт, аллилацетат и аллилбензоат [7] гладко присоединяют хлор в среде соляной кислоты.

Полученные полихлорпроизводные строения

$$CCl_3CHClCH_2Y,\ \text{где}\ Y = C_6H_5,\ OCH_3,\ N(C_2H_5)_2,$$

мы подвергли дегидрохлорированию под действием спиртового раствора едкого кали с целью установления влияния природы заместителя, связанного с метиленовой группой, на порядок отщепления хлористого водорода от указанных молекул.

Во всех перечисленных случаях отщепление произошло в соответствии с правилом Зайцева по схеме:

$$CCl_3-CHCl-CH_2Y \xrightarrow{KOH} CCl_2=CCl-CH_2Y.$$

Ранее нами совместно с Захаркиным [5] было показано, что дегидрохлорирование соединений строения $CCl_3CHClCH_2CN$ и $CCl_3CHClCH_2COOH$ под действием спиртового раствора едкого кали течет против правила Зайцева по схеме:

$$CCl_3-CHCl-CH_2Y \xrightarrow{KOH} CCl_3-CH=CHY.$$

Эти наблюдения показывают, что при дегидрохлорировании соединений строения $CCl_3-CHCl-CH_2Y$ реакция течет в соответствии с правилом Зайцева, когда Y имеет характер электронодонорного заместителя, в тех же случаях, когда этот заместитель является ярко выраженным электроноакцептором, имеет место обращение правила Зайцева.

Фенильная группа оказывала в реакциях хлорирования и в реакциях дегидрохлорирования противоположное влияние.

Способы получения и установление строения изучавшихся соединений видны из следующих схем:

Для веществ, содержащих фенильную группу:

$$\underset{(I)}{CCl_2=CH-CH_2C_6H_5} \xrightarrow{Cl_2} \underset{(II)}{CCl_3CHClCH_2C_6H_5} \xrightarrow{KOH}$$

$$\longrightarrow \underset{(III)}{CCl_2=CCl-CH_2C_6H_5} \xrightarrow{Cl_2} \underset{(IV)}{CCl_3CCl_2CH_2C_6H_5}.$$

Соединение (I) получено, как описано [4]. Соединение (IV) идентифицировано с 1,1,1,2,2,-пентахлор-3-фенилпропаном, полученным по схеме

$$CCl_2=CCl-CH_2Cl+C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CCl_2=CCl-CH_2C_6H_5 \xrightarrow{Cl_2} CCl_3CCl_2CH_2C_6H_5,$$

определением температуры плавления смешанной пробы их.

Для веществ, содержащих метоксильную группу:

$$\underset{(V)}{CCl_2=CH-CH_2OCH_3} \xrightarrow[HCl]{Cl_2} \underset{(VI)}{CCl_3CHClCH_2OCH_3} \xrightarrow{KOH}$$

$$\longrightarrow \underset{(VII)}{CCl_2=CCl-CH_2OCH_3} \xrightarrow[HCl]{Cl_2} CCl_3CCl_2CH_2OCH_3,$$

соединение (V) получено, как описано [8]. Соединение (VII) по константам идентично с веществом, синтезированным по схеме:

$$CCl_2=CClCH_2Cl+CH_3ONa \longrightarrow CCl_2=CClCH_2OCH_3.$$

Для соединений, содержащих диэтиламиногруппу:

$$\underset{(VIII)}{CCl_2=CH-CH_2N(C_2H_5)_2} \xrightarrow[HCl]{Cl_2} CCl_3CHClCH_2N(C_2H_5)_2\cdot HCl \xrightarrow{KOH}$$

$$\longrightarrow CCl_2=CCl-CH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{HCl} \underset{(IX)}{CCl_2=CClCH_2N(C_2H_5)_2\cdot HCl},$$

соединение (VIII) получено, как описано [8]. Соединение (IX) идентифицировано с веществом, полученным по схеме:

$$CCl_2=CClCH_2Cl+(C_2H_5)_2NH \longrightarrow CCl_2=CClCH_2N(C_2H_5)_2\cdot HCl,$$

определением температуры плавления смешанной пробы хлоргидратов, синтезированных обоими путями.

Для соединений, содержащих нитрогруппу:

$$CCl_2 = CH - CH_2Cl + AgNO_2 \longrightarrow CCl_2 = CHCH_2NO_2 \xrightarrow{Cl_2} CCl_3CHClCH_2NO_2.$$

Тетрахлорнитропропан, полученный по этой схеме, по своим константам отличается от вещества, первоначально описанного [9, 10], как 1,1,1,2-тетрахлор-3-нитропропан, синтезированного действием пятихлористого фосфора на 1,1,1-трихлор-3-нитропропанол-2. В дальнейшем было найдено [11], что соединение, полученное последним путем, на самом деле имеет строение 1,1,1-трихлор-3-нитропропена-2, что согласуется и с нашими данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие хлора на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1

Через раствор 40 г 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 в 50 мл четыреххлористого углерода пропускался хлор при 60° до насыщения. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Собрана фракция с т. кип. 130 — 140° (7 мм). При повторной перегонке получено 45 г (82 % от теорет.) 1,1,1,2-тетрахлор-3-фенилпропана с т. кип. 111 — 112° (2 мм); n_D^{20} 1,5535; d_4^{20} 1,3867; найдено *MR* 59,58; вычислено для $C_9H_8Cl_4$3F *MR* 59,63.

Найдено %: C 42,43; 42,36; H 3,18; 3,20
$C_9H_8Cl_4$. Вычислено %: C 41,90; H 3,12

Дегидрохлорирование 1,1,1,2-тетрахлор-3-фенилпропана

К 38 г (0,17 мол.) 1,1,1,2-тетрахлор-3-фенилпропана при перемешивании прибавлялся по каплям раствор 10 г (0,18 мол.) едкого кали в 50 мл спирта. Смесь оставлена на ночь при комнатной температуре. Продукт реакции высажен водой, отделен, промыт и высушен над хлористым кальцием. При перегонке выделено 25 г (80 % от теорет.) 1,1,2-трихлор-3-фенилпропена-1 с т. кип. 121 — 122° (8 мм); n_D^{20} 1,5622; d_4^{20} 1,3230; найдено *MR* 54,34; вычислено для $C_9H_7Cl_3F_4$ *MR* 54,29. В работе Несмеянова, Фрейдлиной и Фирстова [4] дано: т. кип. 121 — 122° (8 мм); n_D^{20} 1,5630; d_4^{20} 1,3232.

При действии хлора на это соединение получен с хорошим выходом кристаллический 1,1,1,2,2-пентахлор-3-фенилпропан с т. пл. 76 — 77°.

Найдено %: C 37,11; 37,18; H 2,42; 2,54
$C_9H_7Cl_5$. Вычислено %: C 36,96; H 2,41

Полученный пентахлорид не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с пентахлоридом, полученным действием хлора на 1,1,2-трихлор-3-фенилпропен-1, образующийся при конденсации бензола с 1,1,2,3-тетрахлопропеном-1 [4].

Действие хлора на 1,1-дихлор-3-метоксипропен-1

а) Проведение реакции в растворе хлороформа. При проведении реакции в растворе хлороформа и температуре —5 — 0° наблюдалось сильное выделение хлористого водорода. При этом образовалась смесь продуктов хлорирования, из которой был выделен с выходом 62% пентахлорид с т. кип. 97 — 98° (5,5 мм); n_D^{20} 1,5098; d_4^{20} 1,5740, который был описан ранее [8]. Тетрахлорметоксипропана обнаружено не было.

б) Проведение реакции в присутствии хлористого водорода. Через смесь 22 г (0,15 мол.) 1,1-дихлор-3-метоксипропена-1, 20 мл эфира и 15 мл концентрированной соляной кислоты, насыщенную хлористым водородом при —5°, пропускался хлор и хлористый водород до насыщения при температуре —5 — 0°. После разбавления водой органический слой отделен, промыт 3%-ным раствором соды, водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке получено 19,5 г 1,1,1,2-тетрахлор-3-метоксипропана (61 % от теорет.) с т. кип. 58,5 — 59° (4 мм); n_D^{20} 1,4868; d_4^{20} 1,4568; найдено *MR* 41,82; вычислено для $C_4H_6Cl_4O$ *MR* 41,78.

Найдено %: С 22,96; 22,94; Н 2,89; 2,88; Cl 67,01; 67,27
$C_4H_6Cl_4O$. Вычислено %: С 22,66; Н 2,85; Cl 66,93

Дегидрохлорирование 1,1,1,2-тетрахлор-3-метоксипропана

К 14 г 1,1,1,2-тетрахлор-3-метоксипропана приливался по частям раствор 4,5 г едкого кали в 25 мл метилового спирта. Смесь оставлена на ночь. После разбавления водой выделившийся нижний слой был отделен, промыт водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке получено 10,3 г (90 % от теорет.) 1,1,2-трихлор-3-метоксипропена-1 с т. кип. 53—54° (10 мм); n_D^{20} 1,4871; d_4^{20} 1,3782; найдено *MR* 36,62; вычислено для $C_4H_5Cl_3OF$ *MR* 36,45.

Найдено %: С 27,29; 27,26; Н 2,70; 2,61
$C_4H_5Cl_3O$. Вычислено %: С 27,38; Н 2,87

Константы этого соединения хорошо согласуются с константами 1,1,2-трихлор-3-метоксипропена-1, полученного действием метилата натрия на 1,1,2,3-тетрахлорпропен-1 следующим образом: 50 г 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1 нагревались с раствором метилата натрия, приготовленным из 7 г натрия и 80 мл метилового спирта, в течение 8 час. После разбавления водой выделившийся органический слой отделен, промыт водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке получено 36 г (72 % от теорет.) 1,1,2-трихлор-3-метоксипропена-1 с т. кип. 54° (10 мм); n_D^{20} 1,4875; d_4^{20} 1,3794. Тот же трихлорметоксипропен получен при действии метилата натрия на 1,1,1,2-тетрахлорпропен.

Действие хлора на 1,1,2-трихлор-3-метоксипропен-1

а) При 0° 1,1,2-трихлор-3-метоксипропен-1 в растворе хлороформа не реагирует с хлором или реагирует очень медленно. При нагревании или освещении реакция идет с выделением хлористого водорода. Так, при пропускании хлора через раствор 9 г 1,1,2-трихлор-3-метоксипропена-1 в 15 мл хлороформа, при температуре —5—0° и освещении лампой 100 W, получается смесь продуктов хлорирования, кипящая при 89—107° (3 мм); n_D^{20} 1,5261—1,5309; d_4^{20} 1,6930—1,7227.

б) При проведении реакции в присутствии хлористого водорода основным продуктом реакции является пентахлорид. Через раствор (насыщенный хлористым водородом) 8 г 1,1,2-трихлор-3-метоксипропена-1 в 15 мл концентрированной соляной кислоты пропускался хлор и хлористый водород при освещении лампой в 150 W и охлаждении до —5° в течение 5 час. Затем смесь была разбавлена водой, и продукт реакции экстрагирован хлороформом. Хлороформенные вытяжки промыты 3%-ным раствором соды, водой и высушены над хлористом кальцием. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. При этом выделено 6 г (50% от теорет.) пентахлорметоксипропана с т. кип. 63—64° (2 мм); n_D^{20} 1,5085; d_4^{20} 1,5765; найдено *MR* 46,62; вычислено для $C_4H_5Cl_5O$ *MR* 46,65.

Найдено %: С 19,72; 19,82; Н 1,87; 2,00
$C_4H_5Cl_5O$. Вычислено %: С 19,50; Н 2,04

Выделено также небольшое количество вышекипящих фракций, а также исходный 1,1,2-трихлор-3-метоксипропен-1.

Действие хлора на хлоргидрат 1,1-дихлор-3-диэтиламинопропена-1

Реакция проводилась в растворе концентрированной соляной кислоты, насыщенном хлористым водородом при 0°. В темноте реакция не шла (после 5-часового пропускания хлора было возвращено исходное соединение). При освещении лампой в 150 W и температуре 0—5° из 10 г хлоргидрата 1,1-дихлор-3-диэтиламинопропена-1 получено 12 г хлоргидрата 1,1,1,2-тетрахлор-3-диэтиламинопропана (85% от теорет.) с т. пл. 180—181° (из абсолютного спирта).

Найдено %: C 29,16; 29,07; H 4,94; 4,87
$C_7H_{14}Cl_5N$. Вычислено %: C 29,04; H 4,87

При проведении реакции между хлором и свободным основанием $[CCl_2 = CH - CH_2N(C_2H_5)_2]$ в хлороформе при охлаждении имело место образование смеси хлоргидратов, ближе не исследованных.

Дегидрохлорирование 1,1,1,2-тетрахлор-3-диэтиламинопропана

К раствору 3,5 г (0,012 мол.) хлоргидрата 1,1,1,2-тетрахлор-3-диэтиламинопропана в 10 мл метилового спирта добавлен раствор 1,5 г (0,026 мол.) едкого кали в 10 мл метилового спирта. Смесь оставлена на ночь при комнатной температуре, затем разбавлена водой и экстрагирована хлороформом. Хлороформенные вытяжки промыты водой и высушены над поташом. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 1,5 г (60% от теорет.) 1,1,2-трихлор-3-диэтиламинопропена-1 с т. кип. 81—82° (4 мм); n_D^{20} 1,4894; d_4^{20} 1,1942. Температура плавления хлоргидрата 168—169° (из бензола + хлороформ). Смешанная проба с хлоргидратом амина, полученного реакцией 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1 с диэтиламином, плавится при 168—169°.

Получение 1,1,2-трихлор-3-диэтиламинопропена-1

Раствор 18 г 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1 и 14 г диэтиламина в 40 мл метилового спирта нагревался на водяной бане в течение 8 час. Метиловый спирт отогнан, остаток растворен в разбавленной соляной кислоте; раствор экстрагирован эфиром. После подщелачивания 10%-ным раствором едкого кали выделившийся амин экстрагирован хлороформом. Хлороформенные вытяжки промыты водой и высушены над поташом. При перегонке получено 17,8 г (82% от теорет.) 1,1,2-трихлор-3-диэтиламинопропена-1 с т. кип. 72° (3 мм); n_D^{20} 1,4888; d_4^{20} 1,1922; найдено MR 52,40; вычислено для $C_7H_{12}Cl_3N$F MR 52,60. Температура плавления хлоргидрата 168—169°.

Найдено %: N 5,45; 5,37
$C_7H_{12}Cl_3N$. Вычислено %: N 5,53

Получение 1,1-дихлор-3-нитропропена-1

13 г азотистокислого серебра прибавлялись по частям к 20 г 1,1,3-трихлорпропена-1. Смесь нагревалась на водяной бане в течение часа. Продукт реакции экстрагирован эфиром. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,1 г 1,1-дихлор-3-нитропропена-1 с т. кип. 47—48° (2 мм); n_D^{20} 1,4879; d_4^{20} 1,4494; найдено MR

31,00; вычислено для $C_3H_3Cl_2NO_2F$ MR 30,95.

Найдено %: C 23,11; 23,32; H 2,16; 2,11
$C_3H_3Cl_2NO_2$. Вычислено %: C 23,10; H 1,94

Действие хлора на 1,1-дихлор-3-нитропропен-1

Через раствор 2,3 г 1,1-дихлор-3-нитропропена-1 в 15 мл хлороформа при нагревании до кипения и освещении лампой в 150 W пропускался хлор в течение 5 час. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 2,1 г (70% от теорет.) тетрахлорнитропропана с т. кип. 73—74° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5005; d_4^{20} 1,6355; найдено MR 40,84; вычислено для $C_3H_3Cl_4NO_2$ MR 41,14.

Найдено %: C 15,72; 15,81; H 1,34; 1,39
$C_3H_3Cl_4NO_2$. Вычислено %: C 15,88; H 1,33

ВЫВОДЫ

1. Найдено что соединения строения $CCl_2 = CX — CH_2Y$, где $X = H$, Cl; $Y = C_6H_5$, OCH_3, $N(C_2H_5)_2$, NO_2, гладко присоединяют хлор по двойной связи в тех случаях, когда заместитель у метиленовой группы имеет электроноакцепторный характер; в тех же случаях, когда этот заместитель является электронодонором, имеет место аллильное хлорирование.
2. При хлорировании в среде соляной кислоты веществ строения $CCl_2 = CX — CH_2Y$, содержащих у метиленовой группы электронодонорный заместитель [OCH_3, $N(C_2H_5)_2$] и способных к превращению в ониевые соединения в кислой среде, аллильное хлорирование подавляется.
3. Дегидрохлорирование под действием спиртового раствора едкого кали соединений строения $CCl_3CHClCH_2Y$, содержащих электронодонорные группы [OCH_3, $N(C_2H_5)_2$], течет в соответствии с правилом Зайцева. Для соединений, содержащих электроноакцепторные группы (CN, COOH), правило Зайцева обращается.
4. При хлорировании $CCl_2 = CX\,CH_2C_6H_5$ фенильная группа оказывает влияние, аналогичное электроноакцепторным группам. Дегидрохлорирование $CCl_3CHClCH_2C_6H_5$ течет в соответствии с правилом Зайцева.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Поступило
3. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Львов, ЖРФХО **16**, 462 (1884); **17**, 301 (1885); М. И. Шешуков, ЖРФХО **16**, 478 (1884).
2. H. Groll, G. Hearn, Ind. Eng. Chem. **31**, 1530 (1939).
3. T. Stewart, B. Weidenbaum, J. Am. Chem. Soc. 58, 98 (1936).
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 503; ДАН 78, 717 (1951).
5. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, № 2, 258.
6. Ам. пат. 2464758; С. А. **43**, 4682 (1949).
7. H. Ing, J. Chem. Soc. **1948**, 1393.
8. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, № 4, 604.
9. L. Henry, Bull. Acad. roy. méd. Belg. **34**, 568 (1897).
10. H. Irving, J. Chem. Soc. **1936**, 797.
11. F. Brower, H. Burkett, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1082 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 5. ЭФИРЫ β-ЭТОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ, β-н.ПРОПОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ, β-н.БУТОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ И β-н.ГЕКСИЛОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТ

В первом сообщении нами был описан простой и доступный метод получения ранее неизвестных хлорангидридов β-алкоксивинилфосфиновых кислот [1]. Исходя из этих хлорангидридов, нами была получена серия эфиров, амидов, тиоэфиров и других производных β-алкоксивинилфосфиновых кислот.

По эфирам непредельных фосфиновых кислот имеется небольшое количество исследований и почти все они принадлежат Арбузову и его ученикам [2—10]. Эти соединения они получали либо при помощи арбузовской изомеризации:

$$(RO)_3P + R'X \rightarrow (RO)_3P{<}^{R'}_{X}$$

$$(RO)_3P{<}^{R'}_{X} \rightarrow (RO)_2P{<}^{O}_{R} ,$$

где R′ — непредельный радикал; X — галоид, либо присоединением диалкилфосфористых кислот к непредельным кетонам и альдегидам в присутствии алкоголятов натрия:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}C = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH = CH_2 + (RO)_2POH \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}C = C - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - CH_2PO(OR)_2,$$

$$CH_2 = CH - C{<}^{O}_{H} + (RO)_2POH \rightarrow CH_2 = CH - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - PO(OR)_2.$$

Кроме того, Кабачником [11] описан синтез этилового эфира винилфосфиновой кислоты и β, β′-дихлорэтилового эфира винилфосфиновой кислоты. Эти соединения он получил отщеплением хлористого водорода

спиртовым раствором едкого кали от соответствующих эфиров β-хлорэтилфосфиновой кислоты:

$$Cl-CH_2-CH_2PO(OR)_2+KOH=CH_2=CHPO(OR)_2+KCl+H_2O.$$

Недавно Пудовик и Денисова [12] опубликовали синтез этиловых эфиров α-этокси- и α-бутоксивинилфосфиновой кислоты. Синтез осуществляется по следующей общей схеме:

$$CH_2Cl-CHCl-OR+P(OR)_3 \text{ или } (RO)_2PONa \rightarrow CH_2Cl-\underset{\displaystyle OR}{CH}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}(OR)_2$$

$$CH_2Cl-\underset{\displaystyle OR}{CH}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}(OR)_2 \xrightarrow{KOH} CH_2=\underset{\displaystyle OR}{C}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}(OR)_2.$$

Полные эфиры β-алкоксивинилфосфиновых кислот можно получать разными путями:

1. Взаимодействием спиртов с хлорангидридами β-алкокси(фенокси)-винилфосфиновых кислот в присутствии пиридина

$$ROCH=CHPOCl_2+2ROH+2C_5H_5N=ROCH=CHPO(OR)_2+2C_5H_5N-HCl.$$

2. Взаимодействием спиртов с хлорангидридами при охлаждении

$$RO\cdot CH=CHPOCl_2+2ROH=ROCH=CHPO(OR)_2+2HCl.$$

3. Реакцией хлорангидридов с алкоголятами натрия

$$RO\cdot CH=CHPOCl_2+2RONa=ROCH=CHPO(OR)_2+2NaCl.$$

4. Взаимодействием солей β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот с галоидными алкилами

$$RO\cdot CH=CHPO(ONa)_2+RX=ROCH=CHPO(OR)_2+2NaCl.$$

Мы пользовались первым способом Милобендзского и Сахновского [13]. Таким путем были получены: метиловый, этиловый, н. пропиловый, изопропиловый, н.бутиловый, изобутиловый, аллиловый, н. гексиловый, β-метоксиэтиловый, β-этоксиэтиловый эфиры β-этоксивинилфосфиновой, β-н. пропоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой, β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислот. Выходы полученных эфиров достигают 80% от теорет. Все эфиры представляют собой жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения и хорошо растворяющиеся в обычных органических растворителях. Изопропиловые эфиры β-этоксивинилфосфиновой, β-н.пропоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой и β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислот при перегонке их в вакууме частично полимеризуются в густую массу в колбе, из которой ведется разгонка, поэтому выходы этих эфиров несколько ниже выходов других эфиров. Аллиловые эфиры β-алкоксивинилфосфиновых кислот полимеризуются и сополимеризуются с непредельными соединениями в присутствии органических перекисей.

Физические константы синтезированных эфиров приводятся в табл. 1—4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полные эфиры β-этоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH=$ $=CHPO(OCH_3)_2$. 7,7 г абсолютного метилового спирта, 19,7 г пиридина и 100 мл бензола помещены в трехгорлую колбу с мешалкой, обратным

Таблица 1

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OCH_3)_2$	87 (2)	1,4508	1,1451
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OC_2H_5)_2$	99,5 (2)	1,4476	1,0710
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	103 (1,5)	1,4475	1,0335
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	91 (2)	1,4402	1,0171
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	127 (2)	1,4492	1,0069
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	107 (0,5)	1,4453	1,0004
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OC_3H_5)_2$	112 (1)	1,4698	1,0792
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	157—158 (2)	1,4511	0,9710
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OCH_3)_2$	155 (2)	1,4568	1,1267
$C_2H_5-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$	158 (1)	1,4545	1,0842

Таблица 2

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OCH_3)_2$	95 (1)	1,4500	1,1095
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OC_2H_5)_2$	106 (1)	1,4455	1,0523
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	128 (2)	1,4471	1,0201
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	110 (2)	1,4402	1,0042
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	139 (2)	1,4485	0,9969
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	121 (2)	1,4449	0,9906
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OC_3H_5)_2$	123 (1)	1,4675	1,0557
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	157 (1)	1,4509	0,9664
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OCH_3)_2$	158 (1)	1,4565	1,1089
$n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$	156 (2)	1,4580	1,0694

Таблица 3

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OCH_3)_2$	111 (2)	1,4545	1,0867
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OC_2H_5)_2$	116 (2)	1,4460	1,0360
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	123 (2)	1,4478	1,0060
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	105 (2)	1,4401	0,9916
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	144 (2)	1,4491	0,9879
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	131,5 (2)	1,4460	0,9810
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OC_3H_5)_2$	139,5 (2)	1,4651	1,0442
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	164—165 (2)	1,4518	0,9635
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OCH_3)_2$	161 (2)	1,4558	1,0873
$n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$	164 (2)	1,4532	1,0584

Таблица 4

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OCH_3)_2$	125 (2)	1,4530	1,0498
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OC_2H_5)_2$	136 (2)	1,4495	1,0110
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	138—139 (2)	1,4500	0,9891
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	129 (2)	1,4402	0,9804
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	156 (1)	1,4496	0,9723
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	151 (1)	1,4475	0,9660
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OC_3H_5)_2$	151 (1)	1,4650	1,0178
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	190 (2)	1,4528	0,9515
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OCH_3)_2$	171 (2)	1,4560	1,0632
$n\text{-}C_6H_{13}-O-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$	188 (2)	1,4593	1,0348

холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, и капельной воронкой. При хорошем охлаждении и перемешивании прибавлено 23 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты, разбавленные равным объемом бензола. После прибавления всего хлорангидрида реакционная смесь была прогрета 2 часа на водяной бане, затем осадок был отфильтрован, фильтрат трижды обработан насыщенным раствором соды, а затем просушен прокаленным поташом. На следующий день от фильтрата отогнан бензол, а остаток перегнан в вакууме. После трех разгонок выделено 13 г (56%) метилового эфира β-этоксивинилфосфиновой кислоты; с т. кип. 87° (2 мм); d_4^{20} 1,1451; n_D^{20} 1,4508

Найдено %: C 39,91; 39,84; H 7,44; 7,41
$C_6H_{13}O_4P$. Вычислено %: C 40,00; H 7,22

Все другие эфиры были получены по вышеописанному методу.

Этиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH = CHPO(OC_2H_5)_2$. Из 15 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты, 7,3 г абсолютного этилового спирта и 13 г пиридина выделено 7,5 г (45% от теорет.) вещества; т. кип. 99,5—100° (2 мм); d_4^{20} 1,0710; n_D^{20} 1,4476

Найдено %: C 46,50; 46,48; H 8,82; 8,76
$C_8H_{17}O_4P$. Вычислено %: C 46,15; H 8,17

н.Пропиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH = CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$. К 10,15 г н.пропилового спирта и 13,2 г пиридина, растворенным в 80 мл бензола, прибавлено 16 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 14 г эфира (70% от теорет.); т. кип. 103° (1,5 мм); d_4^{20} 1,0335; n_D^{20} 1,4475

Найдено %: C 50,90; 50,99; H 9,09; 9,07
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: C 50,84; H 8,89

Изопропиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH = CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$. Условия ведения реакции и количество взятых исходных веществ для синтеза этого соединения были совершенно аналогичны синтезу н.пропилового эфира β-этоксивинилфосфиновой кислоты. Получено н.пропилового эфира β-этоксивинилфосфиновой кислоты 10 г (50% от теорет.); т. кип. 91° (2 мм); d_4^{20} 1,0171; n_D^{20} 1,4402

Найдено %: C 51,04; 51,10; H 8,97; 9,10
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: C 50,84; H 8,89

н.Бутиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH = CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. Из 14 г н.бутилового спирта, 15,81 г пиридина и 18,9 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты получено 20 г н. бутилового эфира β-этоксивинилфосфиновой кислоты (75% от теорет.); т. кип. 127° (2 мм); d_4^{20} 1,0069; n_D^{20} 1,4492

Найдено %: C 54,80; 54,78; H 9,70; 9,49
$C_{12}H_{25}O_4P$. Вычислено %: C 54,54; H 9,46

Изобутиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH = CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$. Из 14,81 г изобутилового спирта, 15,81 г пиридина и 18,9 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты получено 20 г эфира (75% от теорет.); т. кип. 107° (0,5 мм); d_4^{20} 1,0004; n_D^{20} 1,4453

Найдено %: C 54,72; 54,31; H 9,20; 9,35
$C_{12}H_{25}O_4P$. Вычислено %: C 54,54; H 9,46

Аллиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH = CHPO(OC_3H_5)_2$. Из 11,6 г аллилового спирта, 15,8 г пиридина и 18,9 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты получено 13 г (56% от

теорет.) эфира; т. кип. 112° (1 мм); d_4^{20} 1,0792; n_D^{20} 1,4698

Найдено %: C 51,62; 51,38; H 7,28; 7,38
$C_{10}H_{17}O_4P$. Вычислено %: C 51,72; H 7,32

н.Гексиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH=CHPO(OC_6H_{13}H)_2$. К 10,21 г н.гексилового спирта и 7,9 г пиридина прибавлено 9,45 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 9 г н.гексилового эфира β-этоксивинилфосфиновой кислоты; т. кип. 157—158° (2 мм); d_4^{20} 0,9710; n_D^{20} 1,4511

Найдено %: C 60,40; 60,38; H 10,31; 10,35
$C_{16}H_{33}O_4P$. Вычислено %: C 60,00; H 10,31

β-Метоксиэтиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH=CHPO(OCH_2-CH_2-OCH_3)_2$. Из 15 г метилцеллозольва, 15,8 г пиридина и 18,9 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты получено 20 г (76% от теорет.) вещества; т. кип. 155° (2 мм); d_4^{20} 1,1267; n_D^{20} 1,4568

Найдено %: P 11,46; 11,45
$C_{10}H_{21}O_6P$. Вычислено %: P 11,56

β-Этоксиэтиловый эфир β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH=CHPO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$. Из 18 г этилцеллозольва, 15,8 г пиридина и 18,9 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты выделено 22 г (70% от теорет.) вещества; т. кип. 158° (1 мм); d_4^{20} 1,0842; n_D^{20} 1,4545

Найдено %: P 10,47; 10,42
$C_{12}H_{25}O_6P$. Вычислено %: P 10,47

Полные эфиры β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OCH_3)_2$. К 3,2 г метилового спирта, 7,9 г пиридина и 80 мл бензола прилито 10,15 г хлорангидрида β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 6,5 г вещества; т. кип. 95° (1 мм); d_4^{20} 1,1095; n_D^{20} 1,4500

Найдено %: P 15,98; 15,76
$C_7H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 15,97

Этиловый эфир β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7-O-CH=CHPO(OC_2H_5)_2$. Из 4,6 г этилового спирта, 7,9 г пиридина и 10,15 г хлорангидрида β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты выделено 7,5 г вещества; т. кип. 106° (1 мм); d_4^{20} 1,0523; n_D^{20} 1,4455

Найдено %: P 13,92; 13,96
$C_9H_{19}O_4P$. Вычислено %: P 13,96

н. Пропиловый эфир β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)$. К 6 г н. пропилового спирта и 8 г пиридина прибавлено 10,15 г хлорангидрида β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 7,3 г (60% от теорет.) н. пропилового эфира β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты; т. кип. 128° (2 мм); d_4^{20} 1,0201; n_D^{20} 1,4471

Найдено %: P 12,36; 12,29
$C_{11}H_{23}O_4P$. Вычислено %: P 12,40

Изопропиловый эфир β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$. К 6 г изопропилового спирта и 8 г пиридина прибавлено 10,15 г хлорангидрида β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 7,2 г вещества; т. кип. 110° (2 мм); d_4^{20} 1,0042; n_D^{20} 1,4402

Найдено %: P 12,33; 12,29
$C_{11}H_{23}O_4P$. Вычислено %: P 12,40

н. Бутиловый эфир β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7OCH = CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. Из 7,4 г н. бутилового спирта, 8 г пиридина и 10,15 г хлорангидрида β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты выделено 8,5 г (64% от теорет.) вещества; т. кип. 139° (2 мм); d_4^{20} 0,9969; n_D^{20} 1,4485

Найдено %: P 10,99; 11,17
$C_{13}H_{27}O_4P$. Вычислено %: P 11,15

Изобутиловый эфир β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7OCH = CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$. Условия ведения реакции и количество взятых исходных веществ для синтеза соединения были совершенно аналогичны синтезу н. бутилового эфира β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 9,7 г вещества; т. кип. 121° (2 мм); d_4^{20} 0,9906; n_D^{20} 1,4449

Найдено %: C 55,77; 55,72; H 9,82; 9,72; P 11,23; 11,22
$C_{13}H_{27}O_4P$. Вычислено %: C 56,11; H 9,71; P 11,15

Аллиловый эфир β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7OCH= =CHPO(OC_3H_5)_2$. Из 5,8 г аллилового спирта, 8 г пиридина и 10,15 г хлорангидрида β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты получено 7 г аллилового эфира β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты; т. кип. 123° (1 мм); d_4^{20} 1,0557; n_D^{20} 1,4675

Найдено %: C 55,63; 53,53; H 7,79; 7,88
$C_{11}H_{19}O_4P$. Вычислено %: C 53,65; H 7,72

н.Гексиловый эфир β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7OCH = CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$. К 10,21 г н.гексилового спирта и 7,8 г пиридина прибавлено 10,15 г хлорангидрида β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 9,5 г вещества; т. кип. 157° (1 мм); d_4^{20} 0,9664; n_D^{20} 1,4509

Найдено %: P 8,96; 9,13
$C_{17}H_{35}O_4P$. Вычислено %: P 9,25

β-Метоксиэтиловый эфир β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7OCH = CHPO(OCH_2 - CH_2OCH_3)_2$. К 7,6 г метилцеллозольва и 7,9 г пиридина прилито 10,15 г хлорангидрида β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 9 г вещества; т. кип. 158° (1 мм); d_4^{20} 1,1089; n_D^{20} 1,4565

Найдено %: C 47,12; 46,93; H 8,35; 8,26
$C_{11}H_{23}O_6P$. Вычислено %: C 46,80; H 8,15

β-Этоксиэтиловый эфир β-н. пропоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_3H_7OCH = CHPO(OCH_2 - CH_2OC_2H_5)_2$. Из 9 г этилцеллозольва, 7,9 г пиридина и 10,15 г хлорангидрида β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты выделено 10 г вещества; т. кип. 156° (1 мм); d_4^{20} 1,0694; n_D^{20} 1,4580

Найдено %: C 50,33; 50,40: H 8,78; 8,82
$C_{13}H_{27}O_6P$. Вычислено %: C 50,32; H 8,70

Полные эфиры β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9OCH= =CHPO(OCH_3)_2$. 21,7 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты прилито к 6,4 г метилового спирта и 15,8 г пиридина. Выделено 11 г (51% от теорет.) вещества; т. кип. 111° (2 мм); d_4^{20} 1,0867; n_D^{20} 1,4515.

Найдено %: C 46,32; 46,35; H 8,06; 8,00
$C_8H_{17}O_4P$. Вычислено %: C 46,15; H 8,17

Этиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH = CHPO(OC_2H_5)_2$. К 4,6 г абсолютного этилового спирта и 7,9 г пиридина прилито 10,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты. Выделен эфир; т. кип. 116,5° (2 мм); d_4^{20} 1,0360; n_D^{20} 1,4460.

Найдено %: C 50,53; 50,66; H 8,65; 8,80
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: C 50,84; H 8,89

н.Пропиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH = CHPO(OC_3H_7$-$n)_2$. Из 10,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты, 6 г пропилового спирта и 7,9 г пиридина выделено 9 г (68% от теорет.) вещества; т. кип. 123° (2 мм); d_4^{20} 1,0060; n_D^{20} 1,4478

Найдено %: C 54,40; 54,48; H 9,34; 9,49
$C_{12}H_{25}O_4P$. Вычислено %: C 54,54; H 9,46

Изопропиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH = CHPO(OC_3H_7$-$i)_2$. Из 6 г изопропилового спирта, 7,9 г пиридина и 10,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты выделено 5 г вещества; т. кип. 105° (2 мм); d_4^{20} 0,9916; n_D^{20} 1,4401

Найдено %: C 54,19; 54,23; H 9,36; 9,46
$C_{12}H_{25}O_4P$. Вычислено %: C 54,54; H 9,46

н.Бутиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH = CHPO(OC_4H_9$-$n)_2$. Из 7,4 г бутилового спирта, 7,9 г пиридина и 10,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты получено 9 г (67% от теорет.) эфира; т. кип. 144° (2 мм); d_4^{20} 0,9879; n_D^{20} 1,4491

Найдено %: C 57,87; 57.80; H 9,99; 9,96
$C_{14}H_{29}O_4P$. Вычислено %: C 57,53; H 9,93

Изобутиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH = CHPO(OC_4H_9$-$i)_2$. К 7,4 г изобутилового спирта, 7,9 г пиридина прибавлено 10,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты. Получено 8,5 г (63% от теорет) вещества; т. кип. 131,5° (2 мм); d_4^{20} 0,9810; n_D^{20} 1,4460

Найдено %: C 57,01; 57,06; H 10,16; 10,15
$C_{14}H_{29}O_4P$. Вычислено %: C 57,53; H 9,93

Аллиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH = CHPO(OC_3H_5)_2$. Из 10,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты, 5,8 г аллилового спирта и 7,9 г пиридина выделено эфира 7 г (50% от теорет.); т. кип. 139,5° (2 мм); d_4^{20} 1,0442; n_D^{20} 1,4651

Найдено %: C 54,88; 55,09; H 8,05; 7,88
$C_{12}H_{21}O_4P$. Вычислено %: C 55,38; H 8,07

н.Гексиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кослоты n-$C_4H_9OCH = CHPO(OC_6H_{13}$-$n)_2$. Из 10,21 г н.гексилового спирта, 7,9 г пиридина 10,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты выделено 10 г вещества (57% от теорет.); т. кип. 164—165° (2 мм); d_4^{20} 0,9635; n_D^{20} 1,4518

Найдено %: C 62,13; 61,99; H 10,58; 10,89
$C_{18}H_{37}O_4P$. Вычислено %: C 62,06; H 10,63

β-Метоксиэтиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH = CHPO(OCH_2 — CH_2OCH_3)_2$. К 14,75 г монометилового эфира этиленгликоля и 15,28 г пиридина прибавлено 21,05 г хлорангидрида

β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 16 г (55% от теорет.) вещества; т. кип. 161° (2 мм); d_4^{20} 1,0873; n_D^{20} 1,4558

Найдено %: Р 10,32; 10,55
$C_{12}H_{25}O_6P$. Вычислено %: Р 10,47

β-Этоксиэтиловый эфир β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH = CHPO(OCH_2 - CH_2OC_2H_5)_2$. Из 9 г моноэтилового эфира этиленгликоля, 7,9 г пиридина и 10,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты выделено эфира 8 г (50% от теорет.); т. кип. 164° (2 мм); d_4^{20} 1,0584; n_D^{20} 1,4532

Найдено %: Р 9,28; 9,43
$C_{14}H_{29}O_6P$. Вычислено %: Р 9,56

Полные эфиры β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH = CHPO(OCH_3)_2$. Из 3,2 г метилового спирта, 7,9 г пиридина и 12,25 г хлорангидрида β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты выделено 6 г эфира; т. кип. 125° (22 мм); d_4^{20} 1,0498; n_D^{20} 1,4530

Найдено %: С 50,68; 50,80; Н 8,95; 8,82
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: С 50,84; Н 8,89

Этиловый эфир β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH = CHPO(OC_2H_5)_2$. Из 4,6 г этилового спирта, 7,9 г пиридина и 12,28 г хлорангидрида β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты выделено 8 г вещества; т. кип. 136° (2 мм); d_4^{20} 1,0110; n_D^{20} 1,4495

Найдено %: Р 11,68; 11,71
$C_{12}H_{25}O_4P$. Вычислено %: Р 11,75

н.Пропиловый эфир β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH = CHPO(OC_3H_7$-$n)_2$. 12,25 г хлорангидрида β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты прилито к 6 г н. пропилового спирта и 7,9 г пиридина. Получено 11 г эфира; т. кип. 138—139° (1 мм); d_4^{20} 0,9891; n_D^{20} 1,4500

Найдено %: Р 10,34; 10,57
$C_{14}H_{29}O_4P$. Вычислено %: Р 10,61

Изопропиловый эфир β-н.гексилоксивинилфосфиноной кислоты n-$C_6H_{13}OCH = CHPO(OC_3H_7$-$i)_2$. Из 6 г изопропилового спирта, 7,9 г пиридина и 12,25 г хлорангидрида β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислоты выделено 5 г вещества; т. кип. 129° (1 мм); d_4^{20} 0,9804; n_D^{20} 1,4402

Найдено %: Р 10,86; 10,87
$C_{14}H_{29}O_4P$. Вычислено %: Р 10,61

н. Бутиловый эфир β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH = CHPO(OC_4H_9$-$n)_2$. Из 7,4 г н.бутилового спирта, 7,9 г пиридина и 12,25 г хлорангидрида β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты выделено 12 г эфира; т. кип. 156° (1 мм); d_4^{20} 0,9723; n_D^{20} 1,4496

Найдено %: С 60,07; 60,09; Н 10,63; 10,62
$C_{16}H_{33}O_4P$. Вычислено %: С 60,00; Н 10,31

Изобутиловый эфир β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH = CHPO(OC_4H_9$-$i)_2$. 12,25 г хлорангидрида β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты прилито к 7,4 г изобутилового спирта и 7,9 г пиридина. Выделено 9 г эфира; т. кип. 151° (1 мм); d_4^{20} 0,9660; n_D^{20} 1,4475

Найдено %: С 60,37; 60.28; Н 10,54; 10,55
$C_{16}H_{33}O_4P$. Вычислено %: С 60,00; Н 10,31

Аллиловый эфир β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH{=}CHPO(OC_3H_5)_2$. Из 5,8 г аллилового спирта, 7,9 г пиридина

и 12,25 г хлорангидрида β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислоты получено 8 г вещества; т. кип. 151° (1 мм), d_4^{20} 1,0178; n_D^{20} 1,4650.

Найдено %: С 58,07; 58,16; Н 8,60; 8,78
$C_{14}H_{25}O_4P$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,68

н. Гексиловый эфир β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH = CHPO(OC_6H_{13}$-$n)_2$. Из 10,21 г гексилового спирта, 7,9 г пиридина и 12,21 г хлорангидрида β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислоты получено эфира 11 г; т. кип. 190° (2 мм); d_4^{20} 0,9515, n_D^{20} 1.4528

Найдено %: С 64,00; 63,79; Н 10,93; 11,16
$C_{20}H_{41}O_4P$. Вычислено %: С 63,82; Н 10,90

β-Метоксиэтиловый эфир β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH = CHPO(OCH_2 — CH_2 — OCH_3)_2$. Из 7,6 г монометилового эфира этиленгликоля и 12,25 г хлорангидрида β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислоты в присутствии 7,9 г пиридина выделено 7,4 г вещества; т. кип. 171° (1 мм); d_4^{20} 1,0632; n_D^{20} 1,4560

Найдено %: Р 9,56; 9,42
$C_{14}H_{29}O_6P$. Вычислено %: Р 9,56

β-Этоксиэтиловый эфир β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH=CHPO(OCH_2—CH_2OC_2H_5)_2$. 12,25 г хлорангидрида β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислоты прилито к 9 г моноэтилового эфира этиленгликоля и 7,9 г пиридина. Выделено 8 г эфира; т. кип. 188° (1 мм); d_4^{20} 1,0348; n_D^{20} 1,4593

Найдено %: С 54,39; 54,31; Н 9,56; 9,58
$C_{16}H_{33}O_6P$. Вычислено %: С 54,54; Н 9,37

ВЫВОДЫ

1. Действием спиртов на дихлорангидриды β-этоксивинилфосфиновой, β-н. пропоксивинилфосфиновой, β-н. бутоксивинилфосфиновой и β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислот в присутствии пиридина синтезированы полные эфиры β-этоксивинилфосфиновой, β-н. пропоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой и β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислот.

2. Получены метиловые, этиловые, н.пропиловые, изопропиловые, н. бутиловые, изобутиловые, аллиловые, н.гексиловые, β-метоксиэтиловые и β-этоксиэтиловые эфиры β-этоксивинилфосфиновой, β-н.пропоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой и β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 4, 610.
2. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Избранные труды 509, 1952.
3. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 6, 714.
4. Л. Н. Парфентьев, Уч. зап. КГУ, кн. 1, 75 (1925).
5. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 1949, № 5, 522.
6. А. Н. Пудовик, ЖОХ 20, 92 (1950).
7. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, ДАН 73, № 2, 327 (1950); ЖОХ 21, 2, 382 (1951).
8. А. Н. Пудовик, ДАН 73, № 3, 499 (1950).
9. А. Н. Пудовик, Ю. П. Китаев, ЖОХ 22, 467 (1952).
10. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН 1950, № 4, 357.
11. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН 1947, № 2, 233.
12. А. Н. Пудовик и Н. П. Денисова, Сб. статей по общей химии, Изд. АН СССР, 1, 388, 1953.
13. T. Milobendzki, A. Sachnowski, Chem. Polsk. 15, 34 (1917).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

Б. А. АРБУЗОВ и П. И. АЛИМОВ

О ПРОДУКТАХ ДЕЙСТВИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ДИЭТИЛТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА АЛКОКСИДИХЛОРФОСФИНЫ

Производные пирофосфорной, а также трифосфорной кислот и их сернистых аналогов в настоящее время привлекают большое внимание в связи с нахождением группировок пирофосфорной и трифосфорной кислот в некоторых физиологически активных соединениях, как, например, витаминах, нуклеотидах, коэнзимах и других веществах, а также в связи с тем, что многие производные пирофосфорной кислоты и ее сернистых аналогов оказались сильно действующими инсектисидами.

В настоящем сообщении приводятся данные о получении и некоторых свойствах эфиров кислоты, являющейся ангидридом двух молекул монотиофосфорной кислоты и одной молекулы фосфористой кислоты. Эфиры общего вида $ROP[OPS(OC_2H_5)_2]$ были получены нами впервые действием натриевой соли диэтилтиофосфорной кислоты на алкоксидихлорфосфины согласно уравнению:

$$ROPCl_2 + 2NaOPS(OC_2H_5)_2 + ROP[OPS(OC_2H_5)_2]_2 + 2NaCl.$$

Натриевая соль диэтилтиофосфорной кислоты приготовлялась присоединением серы к диэтилфосфиту натрия. Строение продуктов указанной реакции можно представить в виде таких структурных формул, в которых атомы фосфора соединяются через кислород или серу

(I): $ROP\langle$ O–P(S)$(OC_2H_5)_2$, O–P(S)$(OC_2H_5)_2$ — структура ROP с двумя группами O–P(=S)$(OC_2H_5)_2$

(II): ROP с двумя группами S–P(=O)$(OC_2H_5)_2$

Если исходить из способа получения натриевой соли диэтилтиофосфорной кислоты, то формула (I) более вероятна. Однако ввиду возможности перехода натрия от кислорода к сере вопрос о строении описываемых веществ в смысле выбора формул между (I) и (II) требует дальнейшего уточнения.

Исходными хлоридами для получения ди-(*о,о*-диэтилтиофосфат)алкилфосфитов являлись следующие алкоксидихлорфосфины: метил,-этил-, н. пропил-, изопропил- и изобутилоксидихлорфосфин. В результате взаимодействия указанных хлоридов с натриевой солью диэтилтиофосфорной кислоты были получены соответствующие соединения; константы их приведены в таблице..

Таблица

$ROP[OPS(OC_2H_5)_2]_2$

№ по пор.	R	Т. кип. в °С (p в мм рт.ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выходы в % от теорет.
1	CH_3	164—165 (2)	1,4837	1,2287	22,8
2	C_2H_5	160—161 (1)	1,4815	1,2069	25,4
3	i-C_3H_7	170—171 (3,5)	1,4800	1,1863	8,8
4	n-C_3H_7	168—169 (2,5)	1,4780	1,1901	32,4
5	i-C_4H_9	166—167 (1,5)	1,4802	1,1747	40,2

Все вещества, указанные в таблице, представляют собой бесцветные, легко подвижные жидкости с запахом сернистых соединений; растворимы в воде и в органических растворителях. Выходы чистых продуктов составляют 20—40% от теорет. Одной из причин низких выходов полученных соединений является неустойчивость их к действию высокой температуры во время перегонок (температура бани 200—215°). Ди-(*o,o*-диэтилтиофосфат)алкилфосфиты с выделением тепла реагируют с одногалоидными соединениями меди в эквивалентных количествах (реакция А. Е. Арбузова на трехвалентный фосфор). Выделить индивидуальные соединения при этом не удалось. В результате реакции получались некристаллизующиеся сиропы.

Несмотря на то что один из атомов фосфора в описываемых соединениях является трехвалентным, они не присоединяют серу в тех условиях, при которых другие фосфорорганические соединения, например, триалкилфосфиты, легко ее присоединяют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Ди-(*o,o*-диэтилтиофосфат)этилфосфит $C_2H_5OP[OPS(OC_2H_5)_2]_2$

К натриевой соли диэтилтиофосфорной кислоты, полученной из 30,2 г диэтилфосфористой кислоты, 5 г натрия и 7 г серы в среде 100 мл бензина (т. кип. 70—125°), медленно прибавлялся этоксидихлорфосфин при комнатной температуре и при механическом перемешивании реакционной смеси. После нагревания колбы со смесью на водяной бане и затем охлаждения хлористый натрий отцентрофугировывался, бензин отгонялся в вакууме. Остаток 30 г (66,3% от теорет.) фракционировался; при 1 мм выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 85—150°; 4 г
Фр. II, т. кип. 150—160°; 6 г
Фр. III, т. кип. 160,5—161°; 12 г

После второй перегонки фракций II и III получено 11,5 г вещества с т. кип. 160—161° (1 мм); n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 1,2069. Выход 25,4% от теорет.

Найдено %: P 22,31; 22,32; S 15,32; 15,37
$C_{10}H_{25}P_3S_2O_7$. Вычислено %: P 22,46; S 15,46

Бесцветная, подвижная жидкость с сернистым запахом. Растворима в воде и в органических растворителях.

2. Ди-(*o,o*-диэтилтиофосфат)метилфосфит $CH_3OP[OPS(OC_2H_5)_2]_2$

Из 27,2 г диэтилфосфористой кислоты, 4,5 г натрия и 6,3 г серы получено натриевое производное диэтилтиофосфорной кислоты в среде бензина; к нему прибавлено 13,1 г метоксидихлорфосфина. В результате реакции

получено 29,8 г (75,6% от теорет.) сырого продукта в виде светложелтой подвижной жидкости. Первая перегонка из колбы Арбузова при 2 мм дала следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 75—154°; 3,2 г
Фр. II, т. кип. 154—162°; 3,3 г
Фр. III, т. кип. 162—165°; 10,5 г
Остаток 12 г

В результате вторичной разгонки фракций II и III получено 9 г (28,8% от теорет.) вещества с т. кип. 164—165° (2 мм); n_D^{20} 1,4837; d_4^{20} 1,2287

Найдено %: P 23,03; 23,03; S 15,75; 15,69
$C_9H_{23}P_3S_2O_7$. Вычислено %: P 23,25; S 16,00

3. Ди-(*o,o*-диэтилтиофосфат) изопропилфосфит $i\text{-}C_3H_7OP[OPS(OC_2H_5)_2]_2$

В реакцию взято 17,5 г изопропилоксидихлорфосфина и для получения натриевой соли диэтилмонотиофосфорной кислоты — 30 г диэтилфосфористой кислоты, 5 г натрия и 6,9 г серы. Реакция проводилась в бензине (т. кип. 75—125°). Получено сырого продукта 35 г (88,3% от теорет.) в виде желто-зеленого цвета подвижной жидкости. Первая перегонка проводилась при 4 мм из колбы Клайзена с низко припаянным отводом. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 145°; 4 г
Фр. II, т. кип. 145—171°; 9 г
Фр. III, т. кип. 171—176°; 3,5 г
Остаток 17 г

Вторая перегонка фракций II и III велась из колбы Арбузова. Получено 3,5 г вещества с т. кип. 170—171° (3,5 мм); n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,1863. Выход 8,8% от теорет.

Найдено %: P 21,61; 21,8; S 14,9 ;15,08
$C_{11}H_{27}P_3S_2O_7$. Вычислено %: P 21,72; S 14,95

4. Ди-(*o,o*-диэтилтиофосфат) н. пропилфосфит $n\text{-}C_3H_7OP[OPS(OC_2H_5)_2]_2$

19 г н. пропилоксидихлорфосфина прибавлено к натриевому производному диэтилтиофосфорной кислоты, приготовленному из 32,6 г диэтилфосфористой кислоты, 5,4 г натрия и 7,5 г серы в 100 мл бензина (т. кип. 70—125°). Получено сырого продукта 41,2 г (81,5% от теорет.). После двух перегонок выделена фракция с т. кип. 168—169° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,1901. Выход 16,4 г, или 32,4% от теорет.

Найдено %: P 21,49; 21,61
$C_{11}H_{27}P_3S_2O_7$. Вычислено %: P 21,72

Бесцветная, подвижная жидкость, хорошо растворима в воде и в органических растворителях.

5. Ди-(*o,o*-диэтилтиофосфат)изобутилфосфит $i\text{-}C_4H_9OP[OPS(OC_2H_5)_2]_2$

Получен аналогично предыдущему при действии изобутоксидихлорфосфина (17,2 г) на натриевую соль диэтилтиофосфорной кислоты (приготовлена из 27,2 г диэтилфосфористой кислоты, 4,5 г натрия, 6,3 г серы). После двух перегонок сырого продукта из колбы Арбузова выделена фракция с т. кип. 166—167° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4802; d_4^{20} 1,1747. Выход 17,5 г, или 40,2% от теорет.

Найдено %: P 21,09; 20,75; S 14,66; 14,62
$C_{12}H_{29}P_3S_2O_7$. Вычислено %: P 21,04; S 14,48

6. Действие однобромистой меди на ди-(*o*,*o*-диэтилтиофосфат)этилфосфит

В пробирку взято 1,2 г (1 мол.) эфира и прибавлено 0,41 г (1 мол.) однобромистой меди. Часть соли растворилась при комнатной температуре и при этом температура смеси с 24° поднялась до 35°. Пробирка нагревалась в масляной бане при 140—150°. Вся соль быстро растворилась и образовался прозрачный раствор. Густая жидкость не кристаллизовалась и после продолжительного стояния.

ВЫВОД

При действии алкоксидихлорфосфинов ($ROPCl_2$)— метил-, этил-, изопропил-, н. пропил- и изобутоксидихлорфосфина на натриевую соль диэтилтиофосфорной кислоты $(C_2H_5O)_2PSONa$ впервые получены соответствующие фосфорорганические соединения — ди-(*o*,*o*-диэтилтиофосфат)алкилфосфиты общей формулы $ROP[OPS(OC_2H_5)_2]_2$ и изучены их некоторые свойства.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
16. I. 1954

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

Б. А. АРБУЗОВ и Н. И. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ

ЭФИРЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 5. СИНТЕЗ ЭФИРОВ ДИАЛКИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Продолжая изучение синтезированных ранее [1] кислых эфиров этилфосфинистой кислоты, мы получили ряд эфиров диалкилфосфиновой кислоты. Некоторые эфиры диалкилфосфиновой кислоты, в том числе и эфиры со смешанными радикалами, были получены нами ранее при изучении химических свойств полных эфиров этилфосфинистой кислоты [2], по реакции перегруппировки Арбузова [3], но следует отметить, что при этом выходы эфиров диалкилфосфиновой кислоты со смешанными радикалами сравнительно низкие (25—30%).

Разумов и Мухачева [4] получили эфиры диалкилфосфиновых кислот действием хлорангидрида диалкилфосфиновой кислоты на соответствующие спирты. Михаелис и Беккер [5] установили, что натриевые соли кислых эфиров фосфористой кислоты реагируют с некоторыми галоидопроизводными с образованием эфиров алкилфосфиновой кислоты. Нам казалось интересным изучить возможность применение этой реакции для синтеза эфиров диалкилфосфиновой кислоты и в особенности эфиров диалкилфосфиновой кислоты со смешанными радикалами. Оказалось, что кислые эфиры этилфосфинистой кислоты, подобно кислым эфирам фосфористой кислоты, реагируют с натрием с образованием натриевой соли эфира по уравнению

$$C_2H_5P\begin{matrix}\diagup (O)\,H \\ \diagdown OR\end{matrix} + Na \longrightarrow C_2H_5P\begin{matrix}\diagup (O)\,Na \\ \diagdown OR\end{matrix}$$

Соли эти растворимы в эфире, бензине и бензоле.

Галоидные алкилы вступают в реакцию с натриевой солью эфира этилфосфинистой кислоты с образованием эфиров диалкилфосфиновой кислоты по схеме:

$$C_2H_5P\begin{matrix}\diagup (O)\,Na \\ \diagdown OR\end{matrix} + R_1X \longrightarrow C_2H_5\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup R_1 \\ \diagdown OR\end{matrix} + NaX$$

Используя эту реакцию, мы получили ряд эфиров диалкилфосфиновой кислоты со смешанными радикалами с удовлетворительными выходами, а в среднем 50—60%. Основные физико-химические константы синтезированных эфиров диалкилфосфиновой кислоты со смешанными радикалами приводятся в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез эфиров диалкилфосфиновой кислоты

1. Синтез этилового эфира н. гексилэтилфосфиновой кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось

Таблица*

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C (рв мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %
1	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_6H_{13}}>P(O)OC_2H_5$	93 (0,5)	0,9302	1,4413	58,38	58,33	48
2	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_{10}H_{21}}>P(O)OC_2H_5$	130—131 (1)	0,9160	1,4480	76,68	76,88	50
3	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_6H_5CH_2}>P(O)OC_2H_5$	115—115,5 (1)	1,0793	1,5122	59,02	59,14	61
4	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_4H_9}>P(O)OC_3H_7\text{-}n$	119—120 (10)	0,9483	1,4395	53,31	53,50	54
5	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_{10}H_{21}}>P(O)OC_3H_7\text{-}n$	140—141 (1)	0,9129	1,4478	81,03	81,20	45
6	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3}>P(O)OC_4H_9n\text{-}$	73—74 (1,5)	0,9689	1,4350	44,45	44,26	54
7	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}>P(O)OC_4H_9\text{-}n$	80—81 (0,5)	0,9588	1,4371	48,71	48,88	63
8	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_3H_7}>P(O)OC_4H_9\text{-}n$	83—84 (0,5)	0,9461	1,4381	53,36	53,50	66
9	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{i\text{-}C_3H_7}>P(O)OC_4H_9\text{-}n$	70—72 (0,5)	0,9452	1,4365	53,23	53,50	26
10	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_4H_9}>P(O)OC_4H_9\text{-}n$	89—90 (0,5)	0,9372	1,4400	57,98	58,01	71
11	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_{10}H_{21}}>P(O)OC_4H_9\text{-}n$	148—150 (1,5)	0,9083	1,4489	85,75	85,82	54
12	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_6H_5CH_2}>P(O)OC_4H_9\text{-}n$	124—125 (0,5)	1,0397	1,5050	69,14	69,37	71
13	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_6H_{13}}>P(O)OC_4H_9\text{-}i$	106—107 (0,5)	0,9235	1,4413	67,05	67,35	51
14	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3}>P(O)OC_6H_{13}\text{-}n$	132—133 (12)	0,9483	1,4391	53,22	53,51	51
15	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}>P(O)OC_7H_{15}\text{-}n$	106—107 (0,5)	0,9332	1,4433	62,63	62,74	53
16	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_3H_7}>P(O)OC_7H_{15}\text{-}n$	111—113 (0,5)	0,9262	1,4438	67,18	67,36	60
17	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_4H_9}>P(O)OC_8H_{17}\text{-}n$	133—134 (1)	0,9159	1,4467	76,49	76,59	40
18	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_6H_5CH_2}>P(O)OC_9H_{19}\text{-}n$	164—166 (0,5)	0,9814	1,4948	92,20	92,30	52
19	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{n\text{-}C_{10}H_{21}}>P(O)OC_9H_{19}\text{-}n$	181—182 (0,5)	0,8947	1,4521	108,74	108,91	61

*Атомная рефракция фосфора принята 4,79, согласно данным Косолапова [6].

50—60 мл эфира и 0,8 г натрия (взято с избытком). Затем при помощи капельной воронки было прилито 3,7 г моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты. Колба нагревалась на водяной бане в течение 1,5—2 час.; после этого избыток натрия был удален, а к эфирному раствору натриевой соли моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты было прилито при кипении эфира 6,4 г иодистого гексила. Далее колба нагревалась на водяной бане еще 1—1,5 часа.

Осадок иодистого натрия был отделен при помощи центрифуги. Остаток после отгонки эфира фракционировался в вакууме из колбы Арбузова. Полученный таким образом этиловый эфир н. гексилэтилфосфиновой кислоты имел следующие константы: т. кип. 93° (0,5 мм); d_4^{20} 0,9302; n_D^{20} 1,4413.

Найдено: *MR* 58,38
$C_{10}H_{23}PO_2$. Вычислено: *MR* 58,33
Найдено %: P 14,85; 14,92
$C_{10}H_{23}PO_2$. Вычислено %: P 15,03

Выход эфира 3,1 г, или 48% от теорет.

Во всех последующих опытах синтез эфиров диалкилфосфиновых кислот проводился аналогично только что описанному.

2. Синтез этилового эфира н. децилилэтилфосфиновой кислоты

Для синтеза эфира было взято 2,8 г моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты, 4,9 г бромистого децила и 0,8 г натрия (с избытком). Полученный эфир имел следующие константы: т. кип. 130—131° (1 мм); d_4^{20} 0,9160; n_D^{20} 1,4480.

Найдено: *MR* 76,68
$C_{14}H_{31}PO_2$. Вычислено: *MR* 76,88
Найдено %: P 12,05; 11,86
$C_{14}H_{31}PO_2$. Вычислено %: P 11,81

Выход эфира 3,1 г, или 50% от теорет.

3. Синтез этилового эфира этилбензилфосфиновой кислоты

Этиловый эфир был получен из 3 г моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты, 4,2 г бромистого бензила, 1,2 г натрия (с избытком). Основные константы эфира: т. кип. 115—115,5° (1 мм); d_4^{20} 1,0793; n_D^{20} 1,5122.

Найдено: *MR* 59,02
$C_{11}H_{17}PO_2$. Вычислено: *MR* 59,14
Найдено %: P 14,48; 14,52
$C_{11}H_{17}PO_2$. Вычислено %: P 14,61

Выход эфира 3,2 г, или 61% от теорет.

4. Синтез н. пропилового эфира н. бутилэтилфосфиновой кислоты

Для получения эфира в реакцию было взято: 4,2 г моно-н. пропилового эфира этилфосфинистой кислоты, 5,7 г иодистого бутила и 0,9 г натрия (с избытком). Константы н. пропилового эфира н. бутилэтилфосфиновой кислоты: т. кип. 119—120° (10 мм); d_4^{20} 0,9483; n_D^{20} 1,4395.

Найдено: *MR* 53,31
$C_9H_{21}PO_2$. Вычислено: *MR* 53,50
Найдено %: P 15,92; 15.98
$C_9H_{21}PO_2$. Вычислено %: P 16,12

Выход эфира 3,22 г, или 54% от теорет.

5. Синтез н. пропилового эфира н. децилэтилфосфиновой кислоты

В реакцию взято 3,5 г моно-н. пропилового эфира этилфосфинистой кислоты, 5.7 г бромистого н. децила и 1,2 г натрия (с избытком). Полученный эфир имел следующие константы: т. кип. 140—141,5° (1 мм); d_4^{20} 0,9129; n_D^{20} 1,4478.

Найдено: *MR* 81,03
$C_{15}H_{33}PO_2$. Вычислено: *MR* 81,20
Найдено %: P 11,31; 11,23
$C_{15}H_{33}PO_2$. Вычислено %: P 11,47

Выход эфира 3,2 г, или 45% от теорет.

6. Синтез н. бутилового эфира метилэтилфосфиновой кислоты

Эфир был получен из 6 г моно-н. бутилового эфира этилфосфинистой кислоты, 5,7 г иодистого метила и 1,7 г натрия (взято с избытком). Эфир имел следующие константы: т. кип. 73—74° (1,5 мм); d_4^{20} 0,9689; n_D^{20} 1,4350.

Найдено: *MR* 44,45
$C_7H_{17}PO_2$. Вычислено: *MR* 44,26
Найдено %: P 19,21; 19,26
$C_7H_{17}PO_2$. Вычислено %: P 18,76

Выход 3,6 г, или 54% оттеорет.

7. Синтез н. бутилового эфира диэтилфосфиновой кислоты

В реакцию было взято 7 г моно-н. бутилового эфира этилфосфинистой кислоты, 5,1 г бромистого бутила и 1,5 г натрия (с избытком). Полученный эфир имел т. кип. 80—81° (0,5 мм); d_4^{20} 0,9588; n_D^{20} 1,4371.

Найдено: *MR* 48,71
$C_8H_{19}PO_2$. Вычислено: *MR* 48,88
Найдено %: P 17,48; 17,63
$C_8H_{19}PO_2$. Вычислено %: P 17,39

Выход эфира 5,4 г, или 63% от теорет.

8. Синтез н. бутилового эфира н. пропилэтилфосфиновой кислоты

Эфир был получен из 6 г моно-н.бутилового эфира этилфосфинистой кислоты, 4,9 г бромистого бутила и 1,4 г натрия (с избытком). Константы н. бутилового эфира н. пропилэтилфосфинистой кислоты следующие: т. кип. 83—84° (0,5 мм); d_4^{20} 0,9461; n_D^{20} 1,4381.

Найдено: *MR* 53,36
$C_9H_{21}PO_2$. Вычислено: *MR* 53,50
Найдено %: P 16,27; 16,15
$C_9H_{21}PO_2$. Вычислено %: P 16,12

Выход 5,1 г, или 66% от теорет.

9. Синтез н. бутилового эфира изопропилэтилфосфиновой кислоты

Синтез н. бутилового эфира изопропилэтилфосфиновой кислоты был проведен из 5 г моно-н. бутилового эфира этилфосфинистой кислоты, 4,1 г бромистого изопропила и 1,6 г натрия (с избытком). В отличие от описанных выше эфиров синтез этого эфира проводился не в диэтиловом эфире, а в бензине с т. кип. 80—120°, так как реакция в среде эфира

не идет. Полученный таким образом н.бутиловый эфир изопропилэтилфосфиновой кислоты имел следующие константы: т. кип. 70—72° (0,5 мм); d_4^{20} 0,9452; n_D^{20} 1,4365.

Найдено: *MR* 53,23
$C_9H_{21}PO_2$. Вычислено: *MR* 53,50
Найдено %: P 15,85; 16,05
$C_9H_{21}PO_2$. Вычислено %: P 16,12

Выход 1,7 г, или 26% от теорет.

10. Синтез н.бутилового эфира н.бутилэтилфосфиновой кислоты

В реакцию было взято 8 г моно-н.бутилового эфира этилфосфинистой кислоты, 7,8 г бромистого бутила и 1,6 г натрия (с избытком). Основные константы эфира: т. кип. 89—90° (0,5 мм); d_4^{20} 0,9372; n_D^{20} 1,4400.

Найдено: *MR* 57,98
$C_{10}H_{23}PO_2$. Вычислено: *MR* 58,01
Найдено %: P 15,12; 15,22
$C_{10}H_{23}PO_2$. Вычислено %: P 15,02

Выход эфира 7,8 г, или 71% от теорет.

11. Синтез н.бутилового эфира н.децилэтилфосфиновой кислоты

Для синтеза эфира было взято 3,4 г моно-н.бутилового эфира этилфосфинистой кислоты, 5 г бромистого н.децила и 0,9 г натрия (с избытком). Константы полученного нами эфира следующие: т. кип. 148—150° (1,5 мм); d_4^{20} 0,9083; n_D^{20} 1,4489.

Найдено: *MR* 85,75
$C_{16}H_{35}PO_2$. Вычислено: *MR* 85,82
Найдено %: P 10,88
$C_{16}H_{35}PO_2$. Вычислено %: P 10,67

Выход 3,4 г, или 54% от теорет.

12. Синтез н.бутилового эфира этилбензилфосфиновой кислоты

В реакцию было взято 3,5 моно-н.бутилового эфира этилфосфинистой кислоты, 4 г бромистого бензила и 0,8 г натрия (с избытком). Константы эфира: т. кип. 124—125° (0,5 мм); d_4^{20} 1,0397; n_D^{20} 1,5050.

Найдено: *MR* 69,14
$C_{13}H_{21}PO_2$. Вычислено: *MR* 69,37
Найдено %: P 12,78; 13,05
$C_{13}H_{21}PO_2$. Вычислено %: P 12,89

Выход 4,1 г, или 71% от теорет.

13. Синтез изобутилового эфира н.гексилэтилфосфиновой кислоты

Для синтеза было взято 3,5 г моноизобутилового эфира этилфосфинистой кислоты, 0,5 г иодистого гексила и 0,7 г натрия (с избытком). Основные константы эфира: т. кип. 106—107° (0,5 мм); d_4^{20} 0,9235; n_D^{20} 1,4413.

Найдено: *MR* 67,05
$C_{12}H_{27}PO_2$. Вычислено: *MR* 67,35
Найдено %: P 13,36; 13,39
$C_{12}H_{27}PO_2$. Вычислено %: P 13,24

Выход 2,5 г, или 51% от теорет.

14. Синтез н.гексилового эфира этилметилфосфиновой кислоты

Для синтеза эфира было взято: 5,6 г моно-н.гексилового эфира этилфосфинистой кислоты, 4,5 г иодистого метила и 1,1 г натрия (с избытком). Основные константы эфира: т. кип. 132—134° (12 мм); d_4^{20} 0,9483; n_D^{20} 1,4391.

Найдено: *MR* 53,22
$C_{10}H_{23}PO_2$. Вычислено: *MR* 53,51
Найдено %: P 16,22; 16,37
$C_{10}H_{23}PO_2$. Вычислено %: P 16,12

Выход 3,3 г, или 51% от теорет.

15. Синтез н.гептилового эфира диэтилфосфиновой кислоты

Эфир был получен из 5,5 г моно-н. гептилового эфира этилфосфинистой кислоты, 4,2 г иодистого этила, 1,0 г натрия (взят с избытком). Основные константы эфира: т. кип. 106—107° (0,5 мм); d_4^{20} 0,9332; n_D^{20} 1,4433.

Найдено: *MR* 62,63
$C_{11}H_{25}PO_2$. Вычислено: *MR* 62,74
Найдено %: P 14,12; 14,27
$C_{11}H_{15}PO_2$. Вычислено %: P 14,07

Выход 3,4 г, или 53% от теорет.

16. Синтез н.гептилового эфира н.пропилэтилфосфиновой кислоты

В реакцию было взято 5,7 моно-н. гептилового эфира этилфосфинистой кислоты, 3,6 г бромистого н. пропила и 1,2 г натрия (с избытком). Константы эфира: т. кип. 111—113° (0,5 мм); d_4^{20} 0,9662; n_D^{20} 1,4438.

Найдено: *MR* 67,18
$C_{12}H_{27}PO_2$. Вычислено: *MR* 67,36
Найдено %: P 13,19; 13,37
$C_{12}H_{27}PO_2$. Вычислено %: P 13,22

Выход 4,2 г, или 60% от теорет.

17. Синтез н.октилового эфира н.бутилэтилфосфиновой кислоты

Для синтеза было взято 6 г моно-н.октилового эфира этилфосфинистой кислоты, 5,4 г иодистого н.бутила, 0,9 г натрия (с избытком). Основные константы эфира: т. кип. 133—134° (1 мм); d_4^{20} 0,9159; n_D^{20} 1,4467.

Найдено: *MR* 76,49
$C_{14}H_{31}PO_2$. Вычислено: *MR* 76,59
Найдено %: P 11,63; 11,74
$C_{14}H_{31}PO_2$. Вычислено %: P 11,81

Выход 3,3 г, или 40% от теорет.

18. Синтез н.нонилового эфира бензилэтилфосфиновой кислоты

В реакцию бралось 3,4 г моно- н.нонилового эфира этилфосфинистой кислоты, 2,6 г бромистого бензила, 0,8 г натрия (с избытком). Константы полученного эфира: т. кип. 164—166° (0,5 мм): d_4^{20} 0,9814; n_D^{20} 1,4948.

Найдено: *MR* 92,20
$C_{18}H_{31}PO_2$. Вычислено: *MR* 92,30
Найдено %: P 9,63; 9,68
$C_{18}H_{31}PO_2$. Вычислено %: P 9,99

Выход 2,5 г, или 52% от теорет.

19. Синтез н.нонилового эфира н.децилэтилфосфиновой кислоты

Для синтеза эфира было взято 4,5 г моно-н.нонилового эфира этилфосфинистой кислоты, 4,6 г бромистого децила и 0,9 г натрия (с избытком). Основные константы эфира: т. кип. 181—182° (0,5 мм); d_4^{20} 0,8947; n_D^{20} 1,4521.

Найдено: *MR* 108,74
$C_{21}H_{45}PO_2$. Вычислено: *MR* 108,91
Найдено %: P 8,51; 8,64
$C_{21}H_{45}PO^2$. Вычислено %: P 8,6

Выход 4,5 г, или 61% от теорет.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что кислые эфиры этилфосфинистой кислоты, подобно кислым эфирам фосфористой кислоты, при реакции с металлическим натрием образуют натриевые соли.

2. При действии на натриевые соли эфиров этилфосфинистой кислоты галоидными алкилами получаются эфиры этилалкилфосфиновой кислоты.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
16. I. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 5, 956.
2. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 5, 856.
3. А. Е. Арбузов, Диссертация, С.-Петербург, 1905.
4. А. И. Разумов и О. А. Мухачева, ДАН 91, № 2, 271 (1953).
5. A. Michaelis, Th. Becker, Ber. 30, 1003 (1897).
6. G. M. Kosolapoff, R. M. Watson, J. Am. Chem. Soc. 73, 4101 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 2

О. В. КИЛЬДИШЕВА, Л. П. РАСТЕЙКЕНЕ, И. Л. КНУНЯНЦ

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 4. α,β-ДИГАЛОИДО-α-АЦИЛАМИНОПРОПИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В настоящее время поиски антибиотически активных веществ типа пенициллина получили новое направление. Пенициллин является своеобразным пептидом, построенным из нескольких аминокислот. Не лишено вероятности предположение о том, что пенициллин образуется в результате ферментативной конденсации валина, цистеина и фенилуксусной кислоты [1]

$$(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH + HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH + HOOCR \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2C\overset{S}{\diagdown}\;\ldots\;\begin{array}{l} C(CH_3)_2-S-CH-CH-NHCOR \\ \quad | \qquad\qquad\quad \diagup \qquad\quad | \\ CH-N\;\text{———}\;CO \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$R{=}CH_2C_6H_5$$

или, что менее вероятно, — диметилцистеина, α-аланина и той же фенилуксусной кислоты

$$(CH_3)_2C(SH)-CH(NH_2)-COOH + CH_3-CH(NH_2)-COOH + HOOCR \longrightarrow \text{пенициллин}$$

Сочетание аминокислот является, повидимому, одним из многообещающих путей синтеза пенициллиноподобных веществ: так, например, недавно конденсацией N-фенилацетил-*l*-цистеина с *d*-валином было получено соединение с антибиотической активностью 12 ед/мг [2]

$$(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH + HS-CH_2-CH(NHCOR)-COOH \longrightarrow$$

$$\begin{array}{lll} (CH_3)_2CH & & HS-CH_2-CH-NHCOR \\ \quad | & & \qquad\qquad\quad | \\ \quad CH\text{——}NH\text{——} & & \qquad\qquad CO \\ \quad | & & \\ \quad COOH & & R{=}CH_2C_6H_5 \end{array}$$

Несмотря на отрицательные результаты многочисленных исследований по синтезу пенициллина, все же синтез этого антибиотика не может считаться недостижимым. Совершенно очевидно, что конечной ступенью синтеза пенициллина должен явиться процесс, в котором будут учтены условия, обеспечивающие сохранность образующегося пенициллина. Одним из таких путей могла бы явиться реакция диметилцистеина и его производных с 4-галоидметилен-2-бензил(или 2-фенил)оксазолонами

$$\begin{array}{l} CH_3\quad CH_3 \\ \quad\diagdown\ \diagup \\ \quad C-SH \\ \quad | \\ \quad CH-NH_2 \\ \quad | \\ \quad COOR \end{array} + \begin{array}{l} ClCH=C-N \\ \qquad\quad |\qquad \| \\ \quad O=C\quad C-R \\ \qquad\ \diagdown\ \diagup \\ \qquad\quad O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3\quad CH_3 \\ \quad\diagdown\ \diagup \\ \quad C-SH \qquad ClCH \\ \quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \quad CH-NH \qquad C-NHCOR \\ \quad | \qquad\quad \diagdown\ \diagup \\ \quad COOR \qquad CO \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_3\quad CH_3\quad Cl \\ \quad\diagdown\ \diagup \\ \quad C-S-CH \\ \quad | \qquad\qquad \diagdown \\ \quad CH-NH \qquad CH-NHCOR \\ \quad | \qquad\quad \diagdown\ \diagup \\ \quad COOR \qquad CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3\quad CH_3 \\ \quad\diagdown\ \diagup \\ \quad C-S-CH-CH-NHCOR \\ \quad | \qquad\quad \diagup \qquad | \\ \quad CH-N\text{———}CO \\ \quad | \\ \quad COOR \end{array}$$

Однако эта реакция остается до сих пор неосуществленной. В настоящее время известен лишь один представитель подобного рода оксазолонов, а именно 4-хлорметилен-2-фенилоксазолон, полученный действием тионилхлорида на трудно доступный 4-оксиметилен-2-фенилоксазолон [3]. Наиболее простым путем получения оксазолонов этого типа могла явиться ангидратизация β-галоидо-α-ациламиноакриловых кислот.

Для приготовления различных β-галоидозамещенных α-ациламиноакриловых кислот исследовались способы получения и свойства α-ациламиноакриловых кислот, из которых в настоящее время известны: N-формил [4, 5], N-ацетил- [6], N-хлорацетил-[6, 7], N-пропионил-[8], N-бензоил- [9—11], N-фенацетил- [11—14] и N-карбобензилокси-[5] α-аминоакриловые кислоты.

Общим способом приготовления ациламиноакриловых кислот является нагревание растворов бис-ациламинопропионовых кислот в ледяной уксусной кислоте

$$\begin{array}{l} CH_3-C(NHCOR)_2 \\ \qquad\ | \\ \qquad COOH \end{array} \xrightarrow{CH_3COOH} \begin{array}{l} CH_2=C-NHCOR+H_2NCOR \\ \qquad\ \ | \\ \qquad COOH \end{array}$$

Следует отметить, что даже при осторожном ведении реакции иногда происходит гидролиз образующейся ациламиноакриловой кислоты до кетокислоты

$$\begin{array}{l} CH_2=C-NHCOR \\ \qquad\ \ | \\ \qquad COOH \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} \qquad\qquad\ OH \\ \qquad\quad\ \diagup \\ CH_2=C \\ \qquad\quad\ \diagdown \\ \qquad\qquad COOH \end{array} \rightleftarrows CH_3COCOOH.$$

и поэтому не всегда удается повторить эксперимент с положительным результатом. Видоизменением этого метода получения ациламиноакриловых кислот является нагревание ациламида с избытком кетокислоты:

$$CH_3COCOOH \xrightarrow{NH_2COR} \begin{array}{l} CH_2=C-NHCOR+H_2O. \\ \qquad\ \ | \\ \qquad COOH \end{array}$$

Л. Крафт в 1946 г. нашел, что в присутствии бензола (вода, образующаяся при реакции, отгоняется с бензолом в виде азеотропной смеси) выход ациламиноакриловых кислот может быть значительно повышен, однако получить α-бензоиламиноакриловую кислоту этим методом ему не удалось.

Исследование показало, что, варьируя количества растворителя и продолжительность нагревания этим методом, можно получать любые ациламиноакриловые кислоты; образующаяся при этом в качестве побочного продукта реакции бис-ациламинопропионовая кислота может быть также превращена в ациламиноакриловую кислоту нагреванием с избытком кетокислоты в бензоле

$$\underset{\displaystyle COOH}{CH_3 - \overset{}{C}(NHCOR)_2} \xrightarrow{CH_3COCOOH} 2\underset{\displaystyle \quad\quad\quad COOH}{CH_2 = C - NHCOR}$$

В табл. 1 приведены выходы ациламиноакриловых кислот, полученных нагреванием 2 мол. пировиноградной кислоты с 1 мол. соответствующего амида в присутствии бензола.

Таблица 1

α-N-ациламиноакриловая кислота		Получена из			Продолжительность нагревания в час.	Т. пл. в °С	Выход в %
		$CH_3COCOOH$ в мол.	$RCONH_2$ в мол.	бензола в мл			
$CH_2 = C(COOH) - NHCOCH_3$	(I)	0,5	0,25	500	4	198—99	53
$CH_2 = C(COOH) - NHCOC_6H_5$	(II)	0,46	0,2	600	20	158—60	30—35
$CH_2 = C(COOH) - NHCOCH_2C_6H_5$	(III)	0,4	0,2	300	6	189—190	40—50
$CH_2 = C(COOH) - NHCOOCH_2C_6H_5$	(IV)	0,2	0,1	300	2—3	100—101	43

В ациламиноакриловых кислотах двойная связь не теряет способности к реакциям присоединения; так, в присутствии перекисных катализаторов ациламиноакриловые кислоты легко полимеризуются с образованием новых полимеров с необычными свойствами [5, 15, 16]. Эфиры ациламиноакриловых кислот полимеризуются даже без катализаторов [10, 15—18]. Ациламиноакриловые кислоты гидрируются в присутствии катализаторов с образованием производных аланина [6, 19], присоединяют амины, образуя α-N-ациламино-β-алкиламинопропионовые кислоты [20, 21]; присоединяют ациламиды с образованием бис-ациламинопропионовых кислот [22, 23] и реагируют с диазометаном, превращаясь в производные пиразолидинкарбоновой кислоты [6]*. Присоединение к ациламиноакриловым кислотам сероводорода [10], меркаптанов [24], тиоуксусной кислоты [25, 26] послужило практическим способом получения β-меркапто-α-аминокислот и их производных, таких, например, как лантионин [27] и диметиллантионин [13]. Ациламиноакриловые кислоты легко присоединяют и галоидоводородные кислоты с образованием β-галоидо-α-ациламинопропионовых кислот. Однако отношение α-ациламиноакриловых кислот к галоидам оставалось неизученным.

Исследование реакции галоидирования α-ациламиноакриловых кислот показало, что они легко присоединяют как хлор, так и бром, образуя почти с количественными выходами α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты:

$$\underset{\displaystyle \quad\quad\quad COOH}{CH_2 = C - NHCOR} \xrightarrow{X_2} \underset{\displaystyle \quad\quad\quad\quad\quad COOH}{CH_2X - \overset{X}{C} - NHCOR}$$

(V) $X = Cl$, $R = C_6H_5$; (VI) $X = Br$, $R = C_6H_5$; (VII) $X = Cl$, $R = CH_2C_6H_5$; (VIII) $X = Br$, $R = CH_2C_6H_5$; (IX) $X = Br$, $R = OCH_2C_6H_5$.

* При низкой температуре с теоретическим количеством диазометана α-фенацетиламиноакриловая кислота реагирует нормально с образованием соответствующего эфира [14].

Галоидирование идет легко при комнатной температуре 10%-ными растворами хлора или брома в сухом хлороформе или четыреххлористом углероде. α,β-Дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты не растворимы в $CHCl_3$ и хорошо растворимы в эфире; из последнего кристаллизуются в виде бесцветных игл с характерными температурами плавления (см. табл. 2).

Таблица 2

Дигалоидоациламинопропионовые кислоты		Т. пл. в °С	Выход в %
$CH_2Cl-C(Cl)(COOH)-NHCOC_6H_5$	(V)	128—130 с разлож.	98
$CH_2Br-C(Br)(COOH)-NHCOC_6H_5$	(VI)	139—140 с разлож.	93
$CH_2Cl-C(Cl)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5$	(VII)	105—107 с разлож.	93
$CH_2Br-C(Br)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5$	(VIII)	128—130 с разлож.	72
$CH_2Br-C(Br)(COOH)-NHCOOCH_2C_6H_5$	(IX)	109—112 с разлож.	96

Полученные α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты оказались соединениями, чрезвычайно реакционноспособными. Продолжительное взаимодействие дибром-α-ациламинопропионовых кислот с водой, водными растворами щелочей приводит к полному гидролизу с выделением бромистого аммония. Достаточно кратковременного нагревания с разбавленной щелочью, чтобы полностью удалить бром, который количественно титруется по Фольгарду; дихлорпроизводные по сравнению с дибромпроизводными более устойчивы: так из них в тех же условиях удаляется один атом хлора, второй — гидролизуется только при более продолжительном нагревании.

Кислый гидролиз α, β-дибром-α-бензоиламинопропионовой кислоты (VI) и α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты (VIII) приводит в зависимости от условий к различным кетокислотам; после кратковременного гидролиза 2,4-динитрофенилгидразин осаждает 2,4-динитрофенилгидразоны ранее неизвестных β-бензокси- и β-фенацетилоксипировиноградных кислот (X) и (XI) с температурами плавления соответственно 169—171° и 168—173° (с разложением).

Более длительный гидролиз приводит в обоих случаях к образованию оксипировиноградной кислоты, выделенной в виде известного 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 160—161° [28]. Механизм образования этих кетокислот был выяснен при изучении свойств β-галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовых кислот*. Дальнейшее исследование свойств α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот показало, что при нагревании с уксусным ангидридом растворов α,β-дихлор- и α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовых кислот в CCl_4 или $CHCl_3$ легко получаются с выделением HCl или HBr до сих пор неизвестные 4-хлорметилен- и 4-бром-

* См. сообщение 5 в этом номере.

метилен-2-бензилоксазолоны (XII) и (XIII):

$$CH_2X-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow[-HX]{(CH_3CO)_2O} \underset{O=C-O-C-CH_2C_6H_5}{CHX=C-N}$$

(XII) $X = Cl$, т. пл. 114—115° (с разложением);

(XIII) $X = Br$, т. пл. 112—114° (с разложением).

Таким образом был найден удобный способ приготовления труднодоступных ненасыщенных 2-бензилоксазолонов.

В отличие от фенацетильных производных α,β-дигалоидо-α-бензоиламинопропионовые кислоты неожиданно, в тех же условиях, превращаются в устойчивые насыщенные 4-галоидометил-4-ацетилокси-2-фенилоксазолоны (XIV) и (XV)

$$CH_2X-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} CH_2X-\overset{\overset{OCOCH_3}{|}}{C}-N, \quad O=C-O-C-C_6H_5$$

(XIV) $X = Br$, т. пл. 137—138°;

(XV) $X = Cl$, т. пл. 110°.

Исследованию свойств полученных оксазолонов будет посвящено отдельное сообщение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Ацетиламиноакриловая кислота (I). 35 г (0,4 мол.) безводной свежеперегнанной пировиноградной кислоты, 12 г (0,2 мол.) ацетамида и 300 мл абсолютного бензола кипятили с одновременной отгонкой бензола в приборе типа Дина и Старка до прекращения выделения воды (4 часа); выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, промывали эфиром. α-Ацетиламиноакриловую кислоту извлекали ацетоном. Получено 14 г (53%) кислоты (I) с т. пл. 198—199°.

α-Бензоиламиноакриловая кислота (II). 40 г (0,46 мол.) свежеперегнанной безводной пировиноградной кислоты, 24,2 г (0,2 мол.) бензамида и 600 мл абсолютного бензола кипятили с одновременной отгонкой бензола в приборе типа Дина и Старка ~14 час. Бензольный раствор фильтровали и экстрагировали 10%-ным раствором соды. Щелочной раствор отделяли и подкисляли 30%-ной H_2SO_4 до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, затем растворяли в трехкратном количестве этилацетата (при 5-минутном нагревании); нерастворившуюся дибензоиламинопропионовую кислоту отфильтровывали и фильтрат экстрагировали 10%-ным раствором соды, щелочной раствор подкисляли 30%-ной H_2SO_4 до кислой реакции на конго при температуре не выше 10°; выпавший осадок отфильтровывали, промывали многократно водой и сушили. Получено 11,5 г (30%) α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 150—152°; температура плавления после перекристаллизации из водного спирта 158—160°.

Найдено: %: C 62,72; H 4,82; N 7,95
$C_{10}H_9O_3N$. Вычислено %: C 62,8; H 4,72; N 7,93

α-Фенацетиламиноакриловая кислота (III). а) 35 г (0,4 мол.) безводной свежеперегнанной пировиноградной кислоты, 27 г (0,2 мол.) амида фенилуксусной кислоты и 300 мл абсолютного бензола кипятили, как указано

раньше, в течение 6 час. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, промывали эфиром, ледяной уксусной кислотой (для удаления образующейся в качестве побочного продукта бис-фенацетиламинопропионовой кислоты) и вновь эфиром.

Выход α-фенацетиламиноакриловой кислоты с т. пл. 178—180° — 50—60% от теорет. После многократной перекристаллизации кислоты из водного спирта ее т. пл. 189—190°.

Найдено %: C 64,91; H 5,47
$C_{11}H_{11}O_3N$. Вычислено %: C 64,4; H 5,36

α-Фенацетиламиноакриловая кислота хорошо растворима в спирте, ацетоне, кристаллизуется из изопропилового спирта или водного ацетона.

б) 17,6 г (0,2 мол.) пировиноградной кислоты, 34,0 г (0,1 мол.) бис-фенацетиламинопропионовой кислоты, 135 мл абсолютного бензола кипятили в приборе типа Дина и Старка 18 час. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, очищали так же, как и в предыдущем случае. Получено 24,5 г (59%) α-фенацетиламиноакриловой кислоты с т. пл. 174—176°.

α-Карбобензилоксиаминоакриловая кислота (IV). Бензилуретан $NH_2COOCH_2C_6H_5$ приготовлялся или действием аммиака на бензиловый эфир хлормуравьиной кислоты [29] или конденсацией мочевины с бензиловым спиртом в присутствии $SnCl_4$ [30]. 17,6 г (0,2 мол.) безводной свежеперегнанной пировиноградной кислоты, 15,1 г (0,1 мол.) бензилуретана, 300 мл абсолютного бензола кипятили так же, как и в предыдущем опыте в течение 3 час. Бензольный раствор экстрагировали насыщенным раствором бикарбоната, непрореагировавший бензилуретан отфильтровывали (3,4 г), щелочной раствор экстрагировали 50 мл эфира и подкисляли концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавшее масло быстро затвердевало, осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 9,5 г (43%) α-карбобензилоксиаминоакриловой кислоты с т. пл. 100—101° (из бензола)*.

Найдено %: C 60,2; H 4,95
$C_{11}H_{11}O_4N$. Вычислено %: C 59,72; H 5,0

Эта же реакция с молярными количествами реагентов проходит с количественным образованием бис-карбобензилоксиаминопропионовой кислоты с т. пл. 134—136° (из 70%-ного спирта). α-Карбобензилоксиаминоакриловая кислота очень хорошо растворима в спирте, эфире, хлороформе; кристаллизуется из водного спирта, бензола, толуола. При действии кислот и щелочей быстро разлагается с выделением бензилуретана, при длительном хранении полимеризуется.

α,β-Дихлор-α-бензоиламинопропионовая кислота (V). 9,6 г (0,05 мол.) α-бензоиламиноакриловой кислоты при охлаждении ледяной водой обрабатывали избытком хлора в растворе четыреххлористого углерода (7,1 г хлора в 71 мл CCl_4). Реакция хлорирования шла с заметным разогреванием и из прозрачного раствора через 1—2 мин. начинал выпадать кристаллический осадок. Через час осадок отфильтровывали, промывали и сушили. Получено 13,1 г (98%) α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты с температурой плавления после перекристаллизации из абсолютного эфира 128—130° (с разложением). α,β-Дихлор-α-бензоиламинопропионовая кислота является устойчивым бесцветным кристаллическим соединением; она очень хорошо растворима в абсолютном эфире; не растворима в $CHCl_3$, CCl_4. 0,1035 г α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты, 15 мл этилового спирта, 2 г металлического натрия

* Независимо от нас кислота IV была приготовлена из α,α′-дикарбобензилоксиаминопропионовой кислоты с т. пл. 105° [5].

кипятили в течение часа, затем раствор охлаждали и разбавляли водой. После подкисления концентрированной HNO_3 определялся галоид титрованием по Фольгарду.

Найдено %: Cl 27,0
$C_{10}H_9O_3NCl_2$. Вычислено %: Cl 27,1

Навеску α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты растворяли в 0,5 *N* NaOH; через час раствор подкисляли концентрированной HNO_3 и галоид определяли титрованием по Фольгарду

Найдено %: Cl 15,6
$C_{10}H_8O_3NCl$. Вычислено %: Cl 15,8

α,β-Дибром-α-бензоиламинопропионовая кислота (VI). 11,4 г (0,06 мол.) α-бензоиламиноакриловой кислоты растворяли в 96 мл $CHCl_3$, содержавшего 9,6 г (0,06 мол.) брома. Реакция бромирования шла с заметным разогреванием; через 1—2 мин. из прозрачного раствора * начал выпадать кристаллический осадок. Через 30 мин. осадок отфильтровывали, промывали сухим хлороформом и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 19,5 г (93%) α,β-дибром-α-бензоиламинопропионовой кислоты; после перекристаллизации из абсолютного эфира ее т. пл. 139—140° (с разложением). Точную навеску дибромкислоты растворяли в 0,5 *N* NaOH при 50—60° в течение 5—7 мин. Раствор охлаждали и после подкисления концентрированной HNO_3 титровали по Фольгарду.

Найдено %: Br 43,7
$C_{10}H_9O_3NBr_2$. Вычислено %: Br 45,6

α,β-Дибром-α-бензоиламинопропионовая кислота — бесцветное устойчивое кристаллическое соединение; при хранении на влажном воздухе кислота разлагается с выделением HBr.

α,β-Дихлор-α-фенацетиламинопропионовая кислота (VII). 10,25 г (0,05 мол.) α-фенацетиламиноакриловой кислоты при встряхивании обрабатывали избытком хлора в растворе CCl_4 (5,5 г хлора в 55 г CCl_4). Реакция хлорирования шла с заметным разогреванием; реакционную массу оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующий день осадок отфильтровывали, промывали хлороформом, сушили. Получено 12,75 г (93%) α,β-дихлор-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, после перекристаллизации из абсолютного эфира т. пл. 105—107° с разложением. 0,2100 г α,β-дихлор-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, 15 мл абсолютного спирта, 2 г металлического натрия кипятили в течение 1 часа, затем раствор охлаждали и разбавляли водой, после подкисления концентрированной HNO_3 галоид определялся титрованием по Фольгарду.

Найдено %: Cl 26,0
$C_{12}H_{11}O_3NCl_2$. Вычислено %: Cl 25,7

α,β-Дибром-α-фенацетиламинопропионовая кислота (VIII). 20,5 г (0,1 мол.) α-фенацетиламиноакриловой кислоты обрабатывали 160 мл $CHCl_3$, содержащего 16 г (0,1 мол.) брома. Реакция бромирования шла с заметным разогреванием. Реакционную массу оставляли на ночь при комнатной температуре; на следующий день добавляли 20 мл абсолютного эфира и нагревали без доступа влаги в колбе с обратным холодильником до растворения. Нерастворившийся осадок бис-фенацетиламинопропионовой кислоты, присутствующей иногда в виде примеси,

* α-Бензоиламиноакриловая кислота иногда может содержать в виде примеси бис-бензоиламинопропионовую кислоту, последняя совершенно не растворима в эфире и легко удаляется при перекристаллизации из эфира α-бензоиламино-α,β-дибромпропионовой кислоты.

отфильтровывали; прозрачный раствор оставляли в рефрижераторе, через 2—3 часа выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, промывали сухим $CHCl_3$, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 20,5 г (73%) α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты в виде бесцветных игл с т. пл. 128—130° (с разложением).

Точную навеску дибромкислоты растворяли в избытке 0,5 *N* NaOH, раствор нагревали 5 мин. при 50—60°, охлаждали, подкисляли концентрированной HNO_3 и бром титровали по Фольгарду.

Найдено %: Br 42,9
$C_{12}H_{11}O_3NBr_2$. Вычислено %: Br 43,8

α-Фенацетиламино-α,β-дибромпропионовая кислота в отсутствие влаги — соединение устойчивое; хорошо растворима в эфире, этилацетате, почти не растворима в хлороформе. Спиртом и водой дибромкислота легко разлагается; при хранении на влажном воздухе теряет HBr с образованием β-бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты.

α,β-Дибром-α-карбобензилоксиаминопропионовая кислота (IX). 9 г (0,04 мол.) карбобензилоксиаминоакриловой кислоты обрабатывали 65 мл $CHCl_3$, содержащего 6,5 г (0,04 мол.) брома. Реакция шла с разогреванием; через несколько минут из прозрачного раствора начинал выпадать кристаллический осадок. Реакционную массу оставляли на 20 мин. в рефрижераторе, после чего осадок отфильтровывали, промывали хлороформом и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 14,8 г (96%) α,β-дибром-α-карбобензилоксиаминопропионовой кислоты с т. пл. 108—112° (с разложением).

Найдено %: Br 41,4 (по Фольгарду)
$C_{11}H_{11}O_4NBr_2$. Вычислено %: Br 42

Бром определялся так же, как и в предыдущем опыте. α,β-Дибром-α-карбобензилоксиаминопропионовая кислота не растворима в $CHCl_3$, бензоле, толуоле, очень хорошо растворима в эфире; при хранении на влажном воздухе быстро разлагается.

Кислый гидролиз α,β-дибром-α-ациламинопропионовых кислот

2,4-Динитрофенилгидразон бензоилоксипировиноградной кислоты (X). 6,5 г (0,018 мол.) α,β-дибром-α-бензоиламинопропионовой кислоты растворяли при 55° в 100 мл воды, раствор охлаждали, фильтровали и обрабатывали 0,5%-ным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2 *N* HCl (800 мл). На следующий день кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 6,9 г (96,5%) 2,4-динитрофенилгидразона бензоилоксипировиноградной кислоты с т. пл. 168—173° (из спирта).

Найдено %: C 49,10; H 3,07
$C_{16}H_{12}O_8N_4$. Вычислено %: C 49,4; H 3,09

2,4-Динитрофенилгидразон фенацетилоксипировиноградной кислоты (XI). 3,6 г (0,01 мол.) α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты растворяли при нагревании в 40 мл воды (1—2 мин.). Раствор быстро охлаждали, фильтровали и обрабатывали 0,5%-ным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2*N* HCl (400 мл), тотчас же появлялся желтый осадок гидразона. На следующий день осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 3,85 г (95,8%) 2,4-динитрофенилгидразона фенацетилоксипировиноградной кислоты (XI) с т. пл. 169—171° (из спирта).

Найдено %: C 50,5; H 3,3; N 15,1
$C_{17}H_{14}O_8N_4$. Вычислено %: C 50,7; H 3,48; N 13,9

2,4-Динитрофенилгидразон оксипировиноградной кислоты. 3,6 г (0,01 мол.) α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой килоты растворяли при нагревании в 40 мл воды (1—2 мин. при 70—80°). Раствор охлаждали, фильтровали и оставляли при комнатной температуре на 2 дня, затем упаривали до начала кристаллизации; кристаллический осадок фенилуксусной кислоты отфильтровывали и маточник упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 150 мл воды, фильтровали, обрабатывали 0,5%-ным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2 *N* HCl (400 мл) и оставляли в рефрижераторе. На следующий день гидразон отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,8 г (32%) 2,4-динитрофенилгидразона оксипировиноградной кислоты с т. пл. 160—161° (из этилацетата). Смешанная проба с образцом 2,4-динитрофенилгидразона оксипировиноградной кислоты, приготовленным другим способом [28] (из бромпировиноградной кислоты), депрессии температуры плавления не дает.

4-Хлорметилен-2-бензилоксазолон (XII). 10 г (0,05 мол.) α-фенацетиламиноакриловой кислоты обрабатывали хлором в растворе CCl_4 (3,55 г в 50 мл CCl_4); после 30 мин. встряхивания при комнатной температуре реакционную массу оставляли на ночь. На следующий день прибавляли 50 мл уксусного ангидрида и отгоняли CCl_4 при 40—55° (50 мм), затем разрежение уменьшали до 4 мм и при 40—50° отгоняли уксусный ангидрид до начала кристаллизации. Остаток разбавляли небольшим количеством абсолютного этилового спирта и фильтровали, промывали небольшим количеством абсолютного спирта, затем эфиром. Получено 6,5 г (58%) 4-хлорметилен-2-бензилоксазолона в виде желтоватых игл с температурой плавления после перекристаллизации из абсолютного спирта 114—115° (с разложением).

Найдено %: C 60,22; H 3,72; N 6,44
$C_{11}H_8O_2NCl$. Вычислено %: C 59,2; H 3,63; N 6,33

4-Хлорметилен-2-бензилоксазолон хорошо растворим в $CHCl_3$, эфире, из спирта кристаллизуется; не растворим в воде. При хранении на влажном воздухе постепенно разлагается (через 2—3 месяца). С пиридином и пиридиновыми основаниями дает характерные для галоидометиленоксазолонов окрашивания от зеленого до синего цвета.

4-Бромметилен-2-бензилоксазолон (XIII). 10 г (0,05 мол.) α-фенацетиламиноакриловой кислоты бромируют, как описано выше, для вещества (VIII). На следующий день к реакционной массе прибавляли 50 мл уксусного ангидрида и выделение оксазолона (XIII) производили совершенно так же, как и оксазолона (XII). Получено 7 г (52%) 4-бромметилен-2-бензилоксазолона с т. пл. 110—112° (из абсолютного эфира). Оксазолон можно очищать также растворением в хлороформе и добавлением абсолютного спирта до появления мути. Выпадали совершенно чистые кристаллы с т. пл. 112—114°.

Найдено %: C 49,80; H 3,07; N 5,5; Br 30,02
$C_{11}H_8O_2NBr$. Вычислено %: C 49,62; H 3,00; N 5,2; Br 30,07

Оксазолон (XIII) очень хорошо растворим в $CHCl_3$, хорошо растворим в спирте, эфире, этилацетате; с пиридином дает сине-фиолетовое окрашивание; при действии щелочи гидролизуется с образованием фенацетиламино-β-бромакриловой кислоты с т. пл. 173°.

4-Бромметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон (XIV). 9,5 г (0,05 мол.) α-бензоиламиноакриловой кислоты обрабатывали бромом в растворе $CHCl_3$ (8 г в 80 мл $CHCl_3$). Через 30 мин. прибавляли 50 мл уксусного ангидрида и нагревали в вакууме при 50—60°. По окончании отгонки кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством абсолютного эфира, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 Получено 6,8 г оксазолона (XIV) с т. пл. 137—138° (из абсолютного спирта). Из маточников

дополнительно получено еще 4,2 г оксазолона. Общий выход 70%. Выход оксазолона (XIV) из кристаллической дибромбензоиламинопропионовой кислоты 80%.

Найдено %: C 46,28; H 3,99; N 4,66; Br 25,56
$C_{12}H_{10}O_4NBr$. Вычислено %: C 46,15; H 3,20: N 4,5; Br 25,6

Оксазолон (XIV) легко кристаллизуется из эфира, этилового или метилового спиртов и из уксусного ангидрида в виде бесцветных иголок; очень хорошо растворим в хлороформе и диоксане, ограниченно растворим в эфире, не растворим в воде и устойчив к действию щелочей. Эфирный раствор (XIV) остается без изменения после встряхивания с 0,5 *N* раствором едкого натра в течение 6 час., но при нагревании с 0,5 *N* раствором едкого натра при 80° происходило разложение; после подкисления соответствующая кислота не выпадала. С 0,5%-ным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2 *N* HCl был выделен 2,4-динитрофенилгидразон бензоилоксипировиноградной кислоты с т. пл. 168—170° (из спирта), идентичный гидразону (X).

При нагревании с 25%-ной серной кислотой оксазолон (XIV) быстро растворялся и после прибавления 0,5%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 *N* HCl выпадал осадок 2,4-динитрофенилгидразона бензоилоксипировиноградной кислоты с т. пл. 168—173°, депрессии температуры плавления с гидразоном (X) не давал. 4-Бромметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон дает характерную для ангидридов гидроксамовую реакцию (вишневое окрашивание с гидроксиламином и $FeCl_3$). При хранении в течение 1—2 месяцев (XIV) разлагается с выделением уксусной кислоты и смолы неизвестного состава.

4-Хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон (XV). 9,5 г (0,05 мол.) α-бензоиламиноакриловой кислоты, 70 мл четыреххлористого углерода, содержащего 7 г хлора (избыток 100%), встряхивали при охлаждении (температура не выше 20—25°) в течение 30 мин., затем прибавляли 50 мл уксусного ангидрида, нагревали в вакууме при 60—65° и выделяли оксазолон (XV), как описано для оксазолона (XII). Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством абсолютного эфира. Получено 4,6 г оксазолона (XV) с т. пл 110° с разложением (из абсолютного этилового спирта). Из маточников дополнительно выделяли еще 4,5 г. Общий выход (XV) 68%. Оксазолон (XV) очень хорошо растворим в хлороформе, эфире, кристаллизуется из метилового, этилового спиртов и уксусного ангидрида в виде бесцветных игл.

Найдено %: C 53,4; H 3,96; Cl 13,29
$C_{12}H_{10}O_4NCl$. Вычислено %: C 53,9; H 3,74; Cl 13,5

Специальные опыты показали, что 4-хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон даже при длительном нагревании не превращается в 4-хлорметилен-2-фенилоксазолон. Выход оксазолона (XV) из кристаллической дихлорбензоиламиноакриловой кислоты 74%.

ВЫВОДЫ

1. Галоидированием ациламиноакриловых кислот впервые получены α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты; α,β-дибром-, α,β-дихлор-α-фенацетиламино-; α,β-дибром-, α,β-дихлор-α-бензоиламино-; α,β-дибром-α-карбобензилоксиаминопропионовые кислоты.

2. Показано, что в присутствии уксусного ангидрида α,β-дибром-, α,β-дихлор-α-фенацетиламинопропионовые кислоты легко превращаются в 2-бензил-4-галоидометиленоксазолоны. В тех же условиях α,β-дибром-, α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовые кислоты образуют устойчивые 2-фенил-4-галоидометил-4-ацетоксиоксазолоны.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Arnstein, P. Grant, Biochem. J. 55, V (1953).
2. T. Holly и др., J. Am. Chem. Soc. 74, 4534 (1952).
3. Химия пенициллина, Prinzeton, N. Y., 1949, стр. 545.
4. M. Shive, G. Shive, J. Am. Chem. Soc. 68, 117 (1946).
5. M. Frankel, M. Reichmann, J. Chem. Soc. 1952, 289.
6. M. Bergmann, K. Grafe, Z. Phys. Chem. 187, 187 (1930).
7. V. Price, J. Greenstein, J. biol. chem. 171, 447 (1947).
8. M. Coover, J. Dickey Ам. пат. 2622074; C. A. 47, 9998 (1953).
9. B. Nicolet, J. Am. Chem. Soc. 57, 1073 (1935).
10. E. Fry, J. org. chem. 15, 438 (1950).
11. Химия пенициллина, Prinzeton, N. Y., 1949, стр. 749.
12. J. King, McMillan, J. Am. Chem. Soc. 72, 833 (1950).
13. O. Sûs, Ann. 569, 158 (1950).
14. M. Brenner, K. Rüfenacht, Helv. 36, 1832 (1953).
15. E. Isaacs, H. Sudgeon, Англ. пат. 57777 (1946); C. A. 42, 6581 (1948).
16. E. Rotstein, J. Chem. Soc. 1949, 1968.
17. R. Adams и др., J. Am. Chem. Soc. 72, 5080 (1950).
18. E. Isaacs, H. Sudgeon, Англ. пат. 2461383 (1949); C. A. 3238 (1949).
19. E. Fry, J. org. chem. 14, 887 (1949).
20. V. Price, J. Greenstein, J. biol. chem. 173, 337 (1948).
21. J. Eiger, J. Greenstein, Archiv Biochem. 319, 467 (1948).
22. D. Shemin, R. Herbst, J. Am. Chem. Soc. 60, 1954 (1938).
23. A. Martell, R. Herbst, J. org. chem. 6, 876 (1941)
24. R. Nicolett, Science 81, 181 (1935).
25. H. Beringer, Ber. 81, 326 (1948).
26. M. Farlow, J. org. chem. 176, 71 (1948).
27. A. Schöbert, A. Wagner, Ber. 80, 379 (1947).
28. D. Sprinsson, E. Chargraff, J. biol. chem. 164, 417 (1946).
29. J. Tiele, F. Dent, Ann. 302, 257
30. A. Paquin, Z. Naturforschung, № 1, 518 (1946); C. A. 42, 123 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

О. В. КИЛЬДИШЕВА, М. Г. ЛИНЬКОВА, И. Л. КНУНЯНЦ

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 5. β-ГАЛОИДО-α-ОКСИ-α-АЦИЛАМИНОПРОПИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

В предыдущем сообщении [1] был описан способ приготовления α, β-дигалоидо-α-ациламинопропиновых кислот и было показано, что при нагревании с уксусным ангидридом α, β-дигалоидо-α-бензоиламинопропионовые кислоты образуют 4-галоидометил-4-ацетокси-2-фенилоксазолоны, в то время как α, β-дигалоидо-α-фенацетиламинопропионовые кислоты образуют 4-галоидометилен-2-бензилоксазолоны. Дальнейшее исследование свойств α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот показало, что как при действии воды, так и при действии спиртов они легко превращаются в β-галоидо-α-окси- или α-алкокси-α-ациламинопропионовые кислоты (табл. 1).

$$XCH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-NHCOR + HOR' \rightarrow XCH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{OR'}{|}}{C}}-NHCOR + HX$$

(I) $X = Cl,\ R' = H,\ R = C_6H_5$;
(II) $X = Cl,\ R' = CH_3,\ R = C_6H_5$;
(III) $X = Cl, R' = C_2H_5,\ R = C_6H_5$;
(IV) $X = Br,\ R' = H,\ R = C_6H_5$;
(V) $X = Cl,\ R' = H, R = CH_2C_6H_5$;
(VI) $X = Br,\ R' = H,\ R = CH_2C_6H_5$;
(VII) $X = Br,\ R' = C_2H_5,\ R = CH_2C_6H_5$.

Наиболее удобным способом приготовления β-галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовых кислот является обработка α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот водным раствором бикарбоната (1 моля). β-Галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовые кислоты при хранении на влажном воздухе при действии щелочей, кислот легко гидролизуются с выделением бромистого или хлористого аммония. Щелочные растворы этих кислот с $FeCl_3$ дают вишнево-фиолетовое окрашивание, характерное для оксипировиноградной кислоты. Так же, как это уже наблюдалось на α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислотах, и в случае β-галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовых кислот β-хлор-α-оксикислоты оказались более устойчивыми, чем β-бромпроизводные; так, β-бром-α-окси-α-ациламинопропионовые кислоты при действии избытка бикарбоната или при стоянии в кислом растворе легко разлагаются. Из кислых гидролизатов с 2,4-динитрофенилгидразином были выделены гидразоны, идентичные 2,4-динитрофенилгидразонам бензоилокси- и фенилацетоксипировиноградных кислот, выделенных из α,β-дибром-α-ациламинопропионовых кислот [1]. Наоборот, β-хлор-α-окси-α-ациламинопропионовые кислоты могут переосаждаться кислотами из своих натриевых солей без разложения. Как правило, и β-бром- и β-хлоркислоты очень хорошо растворяются почти во всех органических растворителях, однако очистить их перекристаллизацией удается с очень большими потерями. При действии только теоретического количества диазометана удается превратить β-галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовые кислоты с ограниченным выходом в соответствующие метиловые эфиры. При действии избытка диазометана количественно выделяются соответствующие ациламиды.

При действии спиртов α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты тотчас же превращаются в β-галоидо-α-алкокси-α-ациламинопропионовые кислоты [таблица: (II), (III), (VII)]. Последние по сравнению с β-галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовыми кислотами оказались соединениями более устойчивыми; они без разложения переосаждаются из водных растворов своих натриевых солей кислотами и без изменения могут кристаллизоваться из спиртов. С диазометаном они количественно превращаются в соответствующие метиловые эфиры [таблица: (X), (XI)]. Дальнейшее исследование показало, что нагревание β-галоидо-α-окси-α-бензоиламинопропионовых кислот с уксусным ангидридом приводит к 4-галоидометил-4-ацетокси-2-фенилоксазолонам (XII), (XIII), идентичным оксазолонам, полученным при действии уксусного ангидрида на α, β-дигалоидо-α-бензоиламинопропионовые кислоты [1]. В этих же условиях β-галоидо-α-окси- или α-алкокси-α-фенацетиламинопропионовые кислоты образуют 4-галоидометилен-2-бензилоксазолоны (XIV), идентичные оксазолонам, полученным из α,β-дигалоидо-α-фенацетиламинопропионовых кислот:

$$XCH_2-C(OH)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} XCH_2-C(OCOCH_3)\text{(в цикле: } -N=C(C_6H_5)-O-C(=O)-\text{)}$$

А

$X = Cl$ (XII); $X = Br$ (XIII)

$$BrCH_2-C(OR)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} BrCH=C\text{(в цикле: } -N=C(CH_2C_6H_5)-O-C(=O)-\text{)}$$

Б

$R = H, C_2H_5$ (XIV)

Таким образом было установлено, что при действии уксусного ангидрида на производные ациламинопропионовой кислоты в зависимости от ацильного остатка получаются различные оксазолоны (типа А и Б); в то время как производные бензоиламинопропионовой кислоты, такие, как α-β-дигалоидо- или β-галоидо-α-окси-α-бензоиламинопропионовые кислоты, образуют только насыщенные оксазолоны А. Производные фенацетиламинопропионовой кислоты, будь то α, β-дигалоидо-, β-галоидо-α-окси-, β-галоидо-α-алкокси-α-фенацетиламинопропионовые кислоты, образуют только ненасыщенные оксазолоны Б. Вопрос о том, предшествует ли замыкание оксазолонового цикла обмену α-галоида или α-оксигруппы на ацетоксигруппу или, наоборот, был решен при изучении поведения 4-хлорметил-4-хлор-2-фенилоксазолона (XV). Последний был легко приготовлен ангидратизацией α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты при помощи PCl_5

$$ClCH_2-C(Cl)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{PCl_5} ClCH_2-C(Cl)\text{(в цикле: } -N=C(C_6H_5)-O-C(=O)-\text{)}$$

(XV)

Все попытки превратить оксазолон (XV) в 4-хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон или в 4-хлорметилен-2-фенилоксазолон (XVI) оказались безуспешными. В то время, как α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты, при действии насыщенного раствора бикарбоната, легко превращаются в β-галоидо-α-оксипроизводные, оксазолон (XV) в этих условиях не изменяется. При более продолжительном взаимодействии с водой

или при действии спирта происходит размыкание оксазолонового кольца и затем уже обмен α-галоида с образованием соответственно β-хлор-α-окси-α-бензоиламинопропионовой кислоты (I) или метилового эфира β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты (X). Таким образом, образованию 4-галоидометил-4-ацетокси-2-фенилоксазолона из α,β-дигалоидо-α-бензоиламинопропионовых кислот предшествует предварительный обмен α-галоида на ацетоксигруппу, а затем уже ангидратизация до соответствующего оксазолона

$$XCH_2-C(X)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \left[XCH_2-C(OCOCH_3)(COOH)-NHCOC_6H_5\right] \rightarrow XCH_2-C(OCOCH_3)\overset{}{-}N{=}C(C_6H_5)-O-C{=}O$$

X = Cl, Br

Первые представители насыщенных галоидометилоксазолонов оказались соединениями довольно устойчивыми; так, они плавятся без разложения, могут храниться без доступа влаги в течение 2—3 месяцев, легко кристаллизуются из ледяной уксусной кислоты, уксусного ангидрида и даже из спирта [1]. 4-Хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон кристаллизуется без изменений из смеси уксусного ангидрида с пиридином и не изменяется при нагревании до 150°. Гидролиз кислотами 4-хлор- или бром-4-ацетокси-2-фенилоксазолона приводит к бензоилоксипировиноградной кислоте, выделенной в виде 2,4-динитрофенилгидразона, идентичного гидразону, полученному при кислом гидролизе α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот.

Гидролиз водным раствором бикарбоната или $2N$ NaOH в метаноле приводит к β-хлор-α,α′-(дибензоиламино)пропионовой кислоте (XVII) с т. пл. 140—141° с разложением. В отличие от β-хлор-α-окси- или алкокси-α-бензоиламинопропионовых кислот (XVII) при нагревании с уксусным ангидридом легко превращается в известный 4-хлорметилен-2-фенилоксазолон (XVI):

$$ClCH_2-C(OCOCH_3)-N{=}C(C_6H_5)-O-C{=}O \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow[HCl,\ K_2CO_3]{CH_3OH} ClCH_2-C(OCH_3)(COOCH_3)-NHCOC_6H_5 \\ \xrightarrow[NaOH]{HOH} ClCH_2-C(NHCOC_6H_5)_2-COOH \ (XVII) \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} ClCH{=}C-N{=}C(C_6H_5)-O-C{=}O \ (XVI) \end{cases}$$

4-Хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон гидролизуется 80%-ной уксусной кислотой при комнатной температуре до β-хлор-α-окси-α-бензоиламинопропионовой кислоты. При действии спиртовой HCl или при нагревании со спиртом в присутствии очень небольших количеств поташа происходит обычная реакция образования сложного эфира, однако совершенно неожиданно в этих условиях ацетоксигруппа гидролизовалась до метокси и в результате был выделен метиловый эфир β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты (X), идентичный такому же эфиру, полученному диазометанированием β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты.

Таблица

β-Галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовые кислоты и их производные	Т. пл. в °С	Выход в %	Способ приготовления
$CH_2Cl-C(OH)(COOH)-NHCOC_6H_5$ (I)	120—121	69	$CH_2Cl-C(Cl)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow[NaHCO_3]{HOH}$ (1)
			$CH_2Cl-C(OCOCH_3)-N=C(C_6H_5)-O-C(=O)$ $\xrightarrow[CH_3COOH]{HOH}$ (2)
$CH_2Cl-C(OCH_3)(COOH)-NHCOC_6H_5$ (II)	159—160	78	$CH_2Cl-C(Cl)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{CH_3OH}$ (1)
			$CH_2Cl-C(OCOCH_3)-N=C(C_6H_5)-O-C(=O)$ $\xrightarrow[HCl]{CH_3OH}$ (2)
$CH_2Cl-C(OC_2H_5)(COOH)-NHCOC_6H_5$ (III)	117—118	50	$CH_2Cl-C(Cl)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{C_2H_5OH}$
$CH_2Br-C(OH)(COOH)-NHCOC_6H_5$ (IV)	105—106	94	$CH_2Br-C(Br)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow[NaHCO_3]{HOH}$
$CH_2Cl-C(OH)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5$ (V)	105—106	70	$CH_2Cl-C(Cl)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow[NaHCO_3]{HOH}$
$CH_2Br-C(OH)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5$ (VI)	105—106	93	$CH_2Br-C(Br)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow[NaHCO_3]{HOH}$
$CH_2Br-C(OC_2H_5)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5$ (VII)	126	70	$CH_2Br-C(Br)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{C_2H_5OH}$
$CH_2Br-C(OCH_3)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5$ (VIII)	125—126	—	$CH_2Br-C(Br)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{CH_3OH}$
$CH_2Cl-C(OH)(COOCH_3)-NHCOCH_2C_6H_5$ (IX)	101—103	—	$CH_2Cl-C(OH)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{CH_2N_2}$
$CH_2Cl-C(OCH_3)(COOCH_3)-NHCOC_6H_5$ (X)	105—106	колич.	$CH_2Cl-C(OCH_3)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{CH_2N_2}$ (1)

Таблица (Продолжение)

β-Галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовые кислоты и их производные	Т. пл. в °С	Выход в %	Способ приготовления
		70	$CH_2Cl-C(OCOCH_3)-N=C(C_6H_5)-O-C(=O)$ [ring C(OCOCH₃)–N=C(C₆H₅)–O–C(=O)] $\xrightarrow[K_2CO_3 \text{ или } HCl]{CH_3OH}$ (2)
			$CH_2Cl-C(Cl)-N=C(C_6H_5)-O-C(=O)$ [ring C(Cl)–N=C(C₆H₅)–O–C(=O)] $\xrightarrow{CH_3OH}$ (3)
$CH_2Br-C(OC_2H_5)(NHCOC_6H_5)-COOCH_3$	104—106	70	$CH_2Br-C(Br)(NHCOC_6H_5)-COOCH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH}$
$CH_2Br-C(OC_2H_5)(NHCOCH_2C_6H_5)-COOCH_3$ (XI)	97—98	60	$CH_2Br-C(OC_2H_5)(NHCOCH_2C_6H_5)-COOH \xrightarrow{CH_2N_2}$
$CH_2Cl-C(OCOCH_3)-N=C(C_6H_5)-O-C(=O)$ [ring] (XII)	108—110		$ClCH_2-C(OH)(NHCOC_6H_5)-COOH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$
$BrCH_2-C(OCOCH_3)-N=C(O_6H_5)-O-C(=O)$ [ring] (XIII)	138		$BrCH_2-C(OH)(NHCOC_6H_5)-COOH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$
$BrCH=C-N=C(CH_2C_6H_5)-O-C(=O)$ [ring] (XIV)	109—111 с разлож.		$BrCH_2-C(OR)(NHCOCH_2C_6H_5)-COOH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$; $R = H, C_2H_5$
$ClCH_2-C(Cl)-N=C(C_6H_5)-O-C(=O)$ [ring] (XV)	70—74		$ClCH_2-C(Cl)(NHCOC_6H_5)-COOH \xrightarrow{PCl_5}$
$ClCH=C-N=C(C_6H_5)-O-C(=O)$ [ring] (XVI)	135—137	колич.	$ClCH_2-C(NHCOC_6H_5)_2-COOH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$
$ClCH_2-C(NHCOC_6H_5)_2-COOH$ (XVII)	140—141		$ClCH_2-C(OCOCH_3)-N=C(C_6H_5)-O-C(=O)$ [ring] $\xrightarrow[NaHCO_3]{HOH}$ (1)
			$ClCH_2-C(Cl)(NHCOC_6H_5)-COOH \xrightarrow[\Delta]{\text{вл. бензол}}$ (2)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Хлор-α-окси-α-бензоиламинопропионовая кислота (I). 1) 2,62 г (0,01 мол.) α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты обрабатывали при энергичном перемешивании 0,84 г (0,01 мол.) бикарбоната в 9 мл H_2O. Через 10 мин. осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили над P_2O_5 в вакуум-эксикаторе. Получено 1,5 г (69%) β-хлор-α-окси-α-бензоиламинопропионовой кислоты (I) с т. пл. 111—114°. Очистить кислоту (I) перекристаллизацией из дихлорэтана удается только с большими потерями; т. пл. 120—121° с небольшим разложением.

Найдено %: C 49,2; H 4,07; N 5,47; Cl 14,14
$C_{10}H_{10}O_4NCl$. Вычислено %: C 49,2; H 4,1; N 5,7; Cl 14,15

β-Хлор-α-окси-α-бензоиламинопропионовая кислота значительно устойчивее, чем соответствующая β-бромкислота; так, она почти без потери переосаждается из водных растворов своих солей кислотами и может храниться без изменения более продолжительное время.

2) 0,26 г (0,001 мол.) 4-хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолона взмучивали в 90%-ной CH_3COOH (1 мл) и оставляли на 3 дня при комнатной температуре. Через 2 дня почти весь осадок переходит в раствор. Вновь выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды, сушили. Получено 0,1 г β-хлор-α-окси-α-бензоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 108—111° с небольшим разложением. Смешанная проба с кислотой, полученной из дихлоркислоты, депрессии температуры плавления не дала.

β-Хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовая кислота (II). 2,6 г (0,01 мол.) α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты взмучивали в 3,5 мл абсолютного метилового спирта; кислота растворялась с заметным разогреванием и через 1 мин. выпадал новый кристаллический осадок. Осадок отфильтровывали, промывали эфиром, сушили. Получено 2,0 г (78%) β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты (II) с. т. пл. 147—149° (с разложением). Кислоту (II) растворяли в насыщенном растворе $NaHCO_3$, раствор экстрагировали эфиром и подкисляли 25%-ной H_2SO_4. Получено вещество с т. пл. 152—153°; температура плавления после перекристаллизации из метилового спирта 159—160° (с разложением).

Найдено %: C 50,84; H 4,88; Cl 13,85; N 5,4
$C_{11}H_{12}O_4NCl$. Вычислено %: C 51,2; H 4,66; Cl 13,87; N 5,43

β-Хлор-α-этокси-α-бензоиламинопропионовая кислота (III). 2,6 г (0,01 мол.) α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты растворяли в 1 мл абсолютного этилового спирта. Реакция шла с заметным разогреванием. Через 2 часа при температуре 0 — + 4° выпадал кристаллический осадок. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и сушили. Получена β-хлор-α-этокси-α-бензоиламинопропионовая кислота с т. пл. 115—117° (с разложением). Из спиртового маточника выделяли после прибавления ледяной воды еще некоторое количество β-хлор-α-этокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты (общий выход 50%). Кислота (III) переосаждалась из раствора $NaHCO_3$ кислотами, но выпадает в виде масла, затвердевающего только после прибавления кристаллической кислоты (III). Кислота (III) очень хорошо растворима в этиловом, метиловом спиртах и в эфире; в воде не растворима. Температура плавления 117—118° (с разложением) после перекристаллизации из абсолютного эфира или уксусного ангидрида (в последнем случае температура нагревания не больше 50°).

Найдено %: C 52,88; H 5,43; Cl 13,4
$C_{12}H_{14}O_4NCl$. Вычислено %: C 53,04; H 5,15; Cl 13,07

β-Бром-α-окси-α-бензоиламинопропиновая кислота (IV). 12 г (0,032 мол.) α, β-дибром-α-бензоиламинопропионовой кислоты обрабатывали при энергичном перемешивании насыщенным раствором бикарбоната [2,88 г (0,032 мол.) в 29 мл воды]. Через 2—4 мин. осадок отфильтровывали, тщательно промывали холодной водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 8,7 г (94%) α-окси-α-бензоиламино-β-бромпропионовой кислоты с т. пл. 105—106°.

Найдено %: C 41,93; H 3,73; Br 27,93
$C_{10}H_{10}O_4NBr$. Вычислено %: C 41,66; H 3,47; Br 27,77

β-Бром-α-окси-α-бензоиламинопропионовая кислота — бесцветное кристаллическое вещество, при продолжительном взаимодействии с водой или с избытком $NaHCO_3$ разлагается с выделением бензоилоксипировиноградной кислоты [1] и бромистого аммония. β-Бром-α-окси-α-бензоиламинопропионовая кислота очень хорошо растворяется в этилацетате, диоксане, ацетоне, плохо растворяется в эфире. Кристаллизуется из этилацетата с очень большими потерями.

β-Хлор-α-окси-α-фенацетиламинопропионовая кислота (V). 2,76 г (0,01 мол.) α,β-дихлор-α-фенацетиламинопропионовой кислоты обрабатывали насыщенным раствором бикарбоната (2 мол.). Прозрачный раствор подкисляли 25%-ной H_2SO_4 до кислой реакции на конго. Через 10 мин. выпадал кристаллический осадок. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и сушили. Получено 1,8 г (70%) β-хлор-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 104—105° с небольшим разложением. Кислота очень хорошо растворяется в спирте, этилацетате. Кристаллизуется из этилацетата с большими потерями; температура плавления после перекристаллизации из этилацетата 106—106,5°.

Найдено %: C 51,23; H 4,73; Cl 14,20
$C_{11}H_{12}O_4NCl$. Вычислено %: C 51,26; H 4,66; Cl 13,8

β-Бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовая кислота (VI). а) 3,65 г (0,01 мол.) α, β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты обрабатывали при энергичном перемешивании насыщенным раствором бикарбоната 0,84 г (0,01 мол.) в 8 мл H_2O, часть дибромкислоты переходит в раствор. Через 3—5 мин. осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 2,7 г (93%) β-бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 103—104° с разложением.

Найдено %: C 43,01; H 4,38; Br 26,35
$C_{11}H_{12}O_4NBr$. Вычислено %: C 43,7; H 4,00; Br 26,49

б) 10 г (0,05 мол.) α-фенацетиламиноакриловой кислоты бромировали обычным способом. На следующий день к реакционной массе прибавляли 40 мл абсолютного эфира и нагревали до растворения. Нерастворившийся остаток отфильтровывали, к фильтрату при энергичном встряхивании прибавляли 2 мл воды и оставляли на 3—4 час. в рефрижераторе. Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством $CHCl_3$ и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 7 г (50%) β-бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 105—106°. Смешанная проба с образцом, полученным по способу а) депрессии температуры плавления не дала.

α-Бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовая кислота является соединением неустойчивым. При действии избытка щелочи или кислоты она разлагается с образованием фенацетилоксипировиноградной кислоты и бромистого аммония. Титруется щелочами как двуосновная кислота. Эквивалент нейтрализации вычисленный 151, найденный 146. 0,1 *N* раствор $AgNO_3$ количественно осаждает AgBr. β-Бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовая кислота очень хорошо растворяется в спирте, этилацетате. Кристаллизуется с большими потерями из дихлорэтана или $CHCl_3$,

с уксусным ангидридом при 60—70° превращается в 2-бензил-4-бромметиленоксазолон. Щелочной раствор β-бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с $FeCl_3$ дает тотчас же вишнево-фиолетовое окрашивание, характерное для оксипировиноградной кислоты.

β-Бром-α-этокси-α-фенацетиламинопропионовая кислота (VII). 3,65 г (0,01 мол.) α-фенацетиламино-α,β-дибромпропионовой кислоты обрабатывали 10 мл абсолютного спирта, кислота растворялась с заметным разогреванием. Чтобы не допустить разложения, реакционную смесь охлаждали ледяной водой. Через 1—2 мин. из раствора выпадал кристаллический осадок. Избыток спирта удаляли в вакууме при комнатной температуре. Остаток растворяли в насыщенном растворе $NaHCO_3$, фильтровали и подкисляли концентрированной HCl до кислой реакции на конго; выпадало масло, которое быстро затвердевало. Осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой и очищали повторным переосаждением из бикарбоната кислотой. Получено 2,0 г (70%) β-бром-α-фенацетиламино-α-этоксипропионовой кислоты с т. пл. 126°.

Найдено %: C 47,52; H 4,82; Br 24,48
$C_{13}H_{16}O_4NBr$. Вычислено %: C 47,4; H 4,55; Br 24,3

β-Бром-α-фенацетиламино-α-этоксипропионовая кислота — бесцветное кристаллическое соединение; значительно более устойчива, чем α,β-дибромфенацетиламинопропионовая кислота, но при продолжительном хранении на влажном воздухе разлагается.

β-бром-α-метокси-α-фенацетиламиноакриловая кислота (VIII). Кислоту (VIII) получали так же, как и кислоту (VII) при обработке абсолютным метанолом. Т. пл. кислоты (VIII) 125—126° с разложением (из метанола).

Найдено %: C 45,16; H 4,51; Br 25,82
$C_{12}H_{14}O_4NBr$. Вычислено %: C 45,6; H 4,42; Br 25,4

Метиловый эфир β-хлор-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты (IX). 2,5 г β-хлор-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты взмучивали в 10 мл абсолютного эфира и обрабатывали рассчитанным количеством эфирного раствора диазометана. По окончании прибавления раствор быстро фильтровали и эфир удаляли до начала кристаллизации. Получали трудно разделимую смесь метилового эфира β-хлор-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты и амида фенилуксусной кислоты. После многократной дробной кристаллизации из смеси эфир — этилацетат (в соотношении 3 : 1) получают метиловый эфир β-хлор-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 101—103°.

Найдено %: C 52,78; H 5,20; Cl 13,20
$C_{12}H_{14}O_4NCl$. Вычислено %: C 53,04; H 5,15; Cl 13,07

и амид фенилуксусной кислоты с т. пл. 156—158°. Смешанная проба с амидом фенилуксусной кислоты депрессии температуры плавления не дала.

Метиловый эфир β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты (X). 1) 0,267 г (0,001 мол.) β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты смешивали с 5 мл абсолютного эфира и прибавляли эфирный раствор диазометана в присутствии небольших количеств метанола. После удаления части эфира получен метиловый эфир β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 103°. Выход почти количественный. После перекристаллизации из абсолютного эфира т. пл. 105—106°.

Найдено %: C 52,84; H 5,2; Cl 12,33
$C_{12}H_{14}O_4NCl$. Вычислено %: C 53,0; H 5,15; Cl 13,07

2) 0,52 г (0,002 мол.) 4-хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолона смешивали с 10 мл метанола, прибавляли 0,5 мл 10%-ного раствора поташа

и нагревали 20 мин. с обратным холодильником. Затем в вакууме упаривали до $^1/_2$ первоначального объема, прибавляли 4 мл воды и оставляли на 1—2 часа. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали. Получено 0,36 г (70%) метилового эфира β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты с температурой плавления после перекристаллизации из эфира 105—106°. Смешанная проба с эфиром, полученным диазометанированием β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты, депрессии не дала.

3) 2,67 г (0,01 мол.) 4-хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолона смешивали с 10 мл абсолютного метанола и прибавляли каталитическое количество метанола, насыщенного HCl. Реакция начиналась самопроизвольно с разогреванием, при этом все переходило в раствор. После частичного упаривания метанола и охлаждения выпадал осадок. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Получено 2 г смеси, состоящей из β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты и ее метилового эфира. Для разделения осадок тщательно растирали с 10%-ным раствором $NaHCO_3$, фильтровали и промывали водой. Получено 1,3 г (50%) метилового эфира β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты, температура плавления после перекристаллизации из метанола 104—105°. Полученный эфир оказался идентичным эфиру, выделенному при действии диазометана на β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовую кислоту. Из бикарбонатного фильтрата после осторожного подкисления 1 *N* HCl при охлаждении ледяной водой получено 0,4 г (15%) кислоты с температурой плавления после перекристаллизации из метанола 156—157° с разложением. Смешанная проба с β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислотой, полученной действием метанола на α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовую кислоту, депрессии температуры плавления не дала.

Метиловый эфир α,β-дибром-α-бензоиламинопропионовой кислоты. а) смесь 5,7 г α-бензоиламиноакриловой кислоты, 100 мл метанола, 1 г гидрохинона, 2 г безводного карбоната натрия и 8 г диметилсульфата нагревали 2 часа с обратным холодильником. Затем охлаждали и прибавляли 200 мл абсолютного эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали в вакууме. Остаток вновь растворяли в абсолютном эфире, фильтровали и вновь упаривали. Выход почти чистого метилового эфира α-бензоиламиноакриловой кислоты 3 г (50%). Эфир не перегоняется даже в вакууме; при 150° происходит полимеризация. Эфир α-бензоиламиноакриловой кислоты присоединяет теоретическое количество брома.

б) 1,9 г метилового эфира α-бензоиламиноакриловой кислоты растворяли в 5 мл абсолютного хлороформа и прибавляли (порциями по 5 мл) 16 мл 10%-ного раствора брома в хлорформе. Реакция идет с заметным разогреванием, и бром быстро обесцвечивается. По окончании прибавления брома раствор упаривали в вакууме без доступа влаги. Получен с количественным выходом метиловый эфир α-бензоиламино-α, β-дибромпропионовой кислоты с т. пл. 90—91° (из абсолютного эфира); эфир неустойчив и разлагается при хранении на влажном воздухе.

Найдено %: N 3,78; Br 42,3 (по Фольгарду)
$C_{11}H_{11}O_3NBr_2$. Вычислено %: N 3,83; Br 43,8

Метиловый эфир β-бром-α-этокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты. 0,36 г (0,001 мол.) метилового эфира α-бензоиламино-α,β-дибромпропионовой кислоты прибавляли к 1 мл этилового спирта; эфир вскоре переходит в раствор и выпадает кристаллический осадок 0,2 г (70%) метилового эфира α-бензоиламино-α-этокси-β-бромпропионовой кислоты с т. пл. 104—106°.

Найдено %: C 47,25; H 4,44; Br 24,02; N 4,16
$C_{13}H_{16}O_4NBr$. Вычислено %: C 47,27; H 4,84; Br 24,24; N 4,24

Метиловый эфир β-бром-α-этокси-α-фенацетиламинопропиновой кислоты (XI). 0,5 г β-бром-α-этокси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты

взмучивали в 2 мл абсолютного эфира и постепенно обрабатывали эфирным раствором диазометана. После прекращения выделения азота раствор фильтровали и оставляли в рефрижераторе. Выпавший через 10—15 мин. кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством абсолютного эфира и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,3 г метилового эфира β-бром-α-фенацетиламино-α-этоксипропионовой кислоты с т. пл. 97—98°.

Найдено %: C 48,9; H 5,36; Br 22,85
$C_{14}H_{18}NO_4Br$. Вычислено %: C 48,8; H 5,23; Br 23,2

4-Хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон (XII). 2,25 г (0,01 мол.) β-хлор-α-окси-α-бензоиламинопропионовой кислоты, 5 мл уксусного ангидрида нагревали при 70—80° в течение 10 мм. Уксусный ангидрид отгоняли в вакууме при 10 мм. Остаток промывали эфиром. Получено 1,4 г (50%) 4-хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолона с т. пл. 107—108° (из абсолютного спирта). Смешанная проба с образцом, полученным из дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты, депрессии температуры плавления не дала.

0,267 г (0,001 мол.) оксазолона (XII) обрабатывали при температуре 40° 0,2 г $(CHCO_3)_2O$, содержащего 0,2 г пиридина. Прозрачный раствор оставляют на ночь. На следующий день из окрашенного в темновишневый цвет раствора выпадал прозрачный бесцветный кристаллический осадок; осадок отфильтровывали. Получен неизменившийся оксазолон (XII) с т. пл. 108—109°. Все попытки превратить оксазолон (XII) в 4-хлорметилен-2-фенилоксазолон (XVII) оказались безуспешными. Оксазолон (XII) также остается без изменения после нагревания до 150°.

4-Бромметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон (XIII). 2,7 г (0,01 мол.) β-бром-α-окси-α-бензоиламинопропионовой кислоты нагревали в 5 мл уксусного ангидрида при температуре 70—80° в течение 5 мин. Раствор выливали в ледяную воду, выпавший осадок многократно промывали бикарбонатом, затем водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 1,3 г (41%) 4-бромметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолона с температурой плавления после перекристаллизации из абсолютного спирта 134—135°. Смешанная проба с образцом, полученным из дибромбензоиламинопропионовой кислоты, депрессии температуры плавления не дала.

4-Бромметилен-2-бензилоксазолон (XIV). 1) 2,84 г (0,01 мол.) β-бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты (т. пл. 105—106°) нагревали с 5 мл уксусного ангидрида в течение 15 мин. при температуре 60—65°, после чего оранжево-желтый раствор охлаждали и выливали в трехкратный объем ледяной воды. Выпадал полутвердый осадок, его отделяли, промывали насыщенным раствором бикарбоната, водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,5 г (18,8%) 2-бензил-4-бромметиленоксазолона с т. пл. 101° с разложением. После очистки, как описано [1], т. пл. 106—107°. Смешанная проба с оксазолоном, полученным из α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: C 49,35; H 3,28; Br 30,09
$C_{11}H_8O_2NBr$. Вычислено %: C 49,62; H 3,00; Br 30,08

2) 3,29 г (0,01 мол.) β-бром-α-этокси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты нагревали в 20 мл уксусного ангидрида при температуре 60—70° в течение 30 мин., затем отгоняли уксусный ангидрид в вакууме до начала кристаллизации. Кристаллический осадок взмучивали в небольшом количестве абсолютного эфира, отфильтровывали и промывали небольшим количеством эфира. Получено 1,5 г (56%) оксазолона (XIV) с т. пл. 109—111° с разложением. Смешанная проба с образцом, полученным из α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, депрессии не дала.

4-Хлорметил-4-хлор-2-фенилоксазолон (XV). 2,62 г (0,01 мол.) α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты взмучивали в 20 мл абсолютного бензола и кипятили с 2,1 г (0,01 мол.) PCl_5 в течение 2 час. По окончании нагревания бензол удаляли в вакууме досуха. Остаток растворяли в небольшом количестве бензола и добавляли петролейный эфир. Выпавший смолистый осадок отделяли, растворитель удаляли в вакууме. Получено 1,8 г 4-хлорометил-4-хлор-2-фенилоксазолона (XV) с т. пл. 70—74°. Оксазолон (XV) очистить кристаллизацией не удалось; он очень хорошо растворим в бензоле, эфире, хуже — в петролейном эфире.

Найдено %: C 49,35; H 3,45
$C_{10}H_7O_2NCl_2$. Вычислено %: C 49,18; H 2,86

С водой или метиловым спиртом реагирует уже при комнатной температуре с образованием β-хлор-α-окси-α-бензоиламинопропионовой кислоты и метилового эфира β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты. Смешанная проба с соответствующими образцами, полученными другим способом, депрессии температуры плавления не дала. Оксазолон (XV) не изменяется при продолжительном кипячении в бензоле (выброса HCl не происходит) и остается без изменения при промывании насыщенным раствором $NaHCO_3$.

β-Хлор-α,α′-дибензоиламинопропионовая кислота (XVII). 0,6 г (0,002 мол.) 4-хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолона нагревали при 80° с насыщенным раствором бикарбоната. Раствор охлаждали, осадок отфильтровывали (бензамид 0,1 г, смешанная проба с бензамидом депрессии температуры плавления не дает), фильтрат подкисляли до кислой реакции на конго 25%-ной H_2SO_4. Выпадает масло, которое постепенно затвердевает. Осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,15 г α,α′-дибензоиламино-β-хлорпропионовой кислоты (XVII) с т. пл. 140—141° (из дихлорэтана).

Найдено %: C 58,86; H 4,29; N 7,78; Cl 9,87
$C_{17}H_{15}O_4N_2Cl$. Вычислено %: C 58,87; H 4,33; N 8,01; Cl 10,24

Кислота (XVII) хорошо растворима в спирте, бензоле, кристаллизуется из горячей воды. При нагревании с уксусным ангидридом до 60—70° тотчас же превращается с выбросом бензонитрила в 4-хлорметилен-2-фенилоксазолон (XVI), идентичный 4-хлорметилен-2-фенилоксазолону, полученному иным способом. Кислый маточник после выделения кислоты (XVII) обрабатывали 0,5%-ным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2*N* HCl. Получено 0,10 г 2,4-динитрофенилгидразона бензоилоксипировиноградной кислоты с т. пл. 168—171° (из спирта), идентичного гидразону, выделенному из бензоилоксипировиноградной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты легко обменивают атом галоида, находящийся в α-положении, на окси, алкокси, ацетокси и другие группировки.

2. Показано, что в присутствии уксусного ангидрида α-окси-, α-алкокси-β-галоидо-α-фенацетиламинопропионовые кислоты легко превращаются в 2-бензил-4-галоидометиленоксазолоны.

3. При действии уксусного ангидрида на β-хлор-α-бензоиламино-α-оксипропионовую кислоту образуется 4-хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон, в то время как действие уксусного ангидрида на β-хлор-α,α′-дибензоиламинопропионовую кислоту приводит к 4-хлорметилен-2-фенилоксазолону.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кильдишева, Л. П. Растейкене и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 2, 260.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

О. В. КИЛЬДИШЕВА, М. Г. ЛИНЬКОВА, И. Л. КНУНЯНЦ

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 6. β-ГАЛОИДО-α-АЦИЛАМИНОАКРИЛОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Ранее было показано [1], что α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты при действии уксусного ангидрида в зависимости от кислотного радикала аминогруппы легко превращаются в насыщенные или ненасыщенные оксазолоны. Дальнейшее исследование свойств дигалоидоациламинопропионовых кислот показало, что они при нагревании в безводных растворителях легко отщепляют галоидоводород, причем образуются до сих пор неизвестные β-галоидо-α-ациламиноакриловые кислоты (I) — (IV) (табл. 1).

$$XCH_2-\underset{\substack{|\\COOH}}{\overset{\substack{X\\|}}{C}}-NHCOR \xrightarrow[\Delta]{-HX} XCH=\underset{\substack{|\\COOH}}{C}-NHCOR$$

$X = Br,\ Cl;\qquad R = C_6H_5, CH_2C_6H_5.$

β-Галоидо-α-ациламиноакриловые кислоты — соединения устойчивые, они легко перекристаллизовываются из различных растворителей в виде бесцветных игл и без изменения переосаждаются кислотами из водных растворов своих солей, нормально реагируют с диазометаном с образованием соответствующих эфиров β-галоидо-α-ациламиноакриловых кислот.

При действии дегидратирующих агентов α-ациламино-β-галоидоакриловые кислоты (за исключением β-бром-α-карбобензилоксиаминоакриловой кислоты) превращаются в 4-галоидометилен-2-арил- или алкарилоксазолоны (табл. 2)

$$XCH=\underset{\substack{|\\COOH}}{C}-NHCOR \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \begin{array}{l} XCH=C-N \\ \qquad\ \ |\quad\ \ \| \\ \qquad\ \ C\quad C-R \\ \quad\ \ /\!\!/\ \ \backslash\ \ / \\ \quad O\qquad O \end{array}$$

(VI) $X = Cl,\ R = CH_2C_6H_5$; (VII) $X = Br,\ R = CH_2C_6H_5$;

(VIII) $X = Cl,\ R = C_6H_5$; (IX) $X = Br,\ R = C_6H_5$.

Оксазолоны, полученные из β-бром- и β-хлор-α-фенацетиламиноакриловой кислоты (VI) и (VII), оказались идентичными соответствующим оксазолонам, полученным действием уксусного ангидрида на α, β-дибром- и α, β-дихлор-α-фенацетиламинопропионовые кислоты [1]. В свою очередь оксазолон (VIII) оказался идентичным 4-хлорметилен-2-фенилоксазолону, полученному ранее другим способом, не вызывающим сомнения в его строении, а именно, действием тионилхлорида на 4-оксиметилен-2-фенил-

Таблица 1

β-Галоидо-α-ациламиноакриловые кислоты	Т. пл. в °С	Способ приготовления
$ClCH=C(COOH)-NHCOC_6H_5$ (I)	160—161 (с разлож.)	$ClCH_2-C(Cl)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow[\Delta]{-HCl}$ (1) $ClCH=C-N=C(C_6H_5)-O-C(=O)$ (оксазолон) $\xrightarrow[NaHCO_3]{HOH}$ (2)
$BrCH=C(COOH)-NHCOC_6H_5$ (II)	154—156 (с разлож.)	$BrCH_2-C(Br)(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow[\Delta]{-HBr}$
$ClCH=C(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5$ (III)	180—182 (с разлож.)	$ClCH_2-C(Cl)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow[\Delta]{-HCl}$
$BrCH=C(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5$ (IV)	174—175 (с разлож.)	$BrCH_2-C(Br)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow[\Delta]{-HBr}$ $BrCH=C-N=C(CH_2C_6H_5)-O-C(=O)$ (оксазолон) $\xrightarrow[NaOH]{HOH}$ (2)
$BrCH=C(COOH)\ NHCOOCH_2C_6H_5$ (V)	163—164 (с разлож.)	$BrCH_2-C(Br)(COOH)-NHCOOCH_2C_6H_5 \xrightarrow[\Delta]{-HBr}$

оксазолон [2]. Последний был получен действием уксусного ангидрида на ацеталь α-ациламино-α-формилуксусной кислоты [3].

Следует отметить, что все полученные β-галоидо-α-ациламинокриловые кислоты в присутствии ангидридов карбоновых кислот с пиридином или пиридиновыми основаниями тотчас же дают интенсивные окраски. Так β-бром-α-фенацетиламиноакриловая кислота в присутствии любого ангидрида (и даже такого, как 4-метил-4-фенацетиламино-2-бензилоксазолон) с пиридиновыми основаниями тотчас же дает фиолетовое, постепенно переходящее в темновишневое окрашивание.

β-Хлор-α-бензоиламиноакриловая кислота в этих же условиях дает зеленую, переходящую в синий цвет окраску. Эти окраски, возникающие вследствие образования из этих кислот 4-галоидометилен-2-арил- или алкарилоксазолонов (которые и дают с основаниями интенсивное окрашивание), позволяют использовать β-галоидо-α-ациламиноакриловые кислоты в качестве чувствительных реагентов на ангидридную связь.

При действии уксусного ангидрида или ангидрида трифторуксусной кислоты на β-бром-α-карбобензилоксиаминоакриловую кислоту получается внутренний ангидрид α-карбоксиамино-β-бромакриловой кислоты (X) с т. пл. 205—206° (в запаянном капилляре) с разложением

$$BrCH=C(COOH)-NHCO-OCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} BrCH=C-NH;\ O=C-O-C=O \quad \text{(X)}$$

То же самое происходит при действии дегидратирующих агентов, таких, например, как PCl_5.

Таблица 2

4-Галоидометилен-2-арил (алкарил) оксазолоны	Т. пл. в °С	Способ приготовления
$ClCH=C-N$, $C(=O)-O-C-CH_2C_6H_5$ (IV)	114—115 (с разлож.)	$ClCH_2-C(Cl)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ (1) $ClCH=C(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ (2)
$BrCH=C-N$, $C(=O)-O-C-CH_2C_6H_5$ (VII)	112—114 (с разлож.)	$BrCH_2-C(Br)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ (1) $BrCH_2-C(OH)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ (2) $BrCH_2-C(OC_2H_5)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ (3) $BrCH=C(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ (4)
$ClCH=C-N$, $C(=O)-O-C-C_6H_5$ (VIII)	135—137 (с разлож.)	$HOCH=C-N$, $C(=O)-O-C-C_6H_5 \xrightarrow{SOCl_2}$ (1) $ClCH=C(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ (2) $ClCH_2-C(COOH)(NHCOC_6H_5)_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ (3)
$BrCH=C-N$, $C(=O)-O-C-C_6H_5$ (IX)	137 вновь плавится 189—192 (с разлож.)	$BrCH=C(COOH)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$

Полученный внутренний ангидрид является представителем нового типа ангидридов ненасыщенных ациламинокарбоновых кислот

I ряд $BrCH=C-N$, $O=C-O-C-R$; $BrCH=C-NH$, $O=C-O-C=O$

II ряд CH_3-CH-N, $O=C-O-C-R$; $CH_3-CH-NH$, $O=C-O-C=O$

Сопоставление свойств аналогичных производных насыщенных ациламинокарбоновых кислот (ряд II) с синтезированными нами производными ряда ненасыщенных ациламинокарбоновых кислот (ряд I) показало, что производные нового ряда являются несравненно более устойчивыми. Так, внутренний ангидрид (X) сравнительно устойчив к воде и может быть без изменения перекристаллизован из спиртов, в то время как

внутренний ангидрид N-карбоксиаланина уже при комнатной температуре, декарбоксилируясь, превращается в высокомолекулярный полипептид [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Хлор-α-бензоиламиноакриловая кислота (I). 2,6 г α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты и 200 мл абсолютного бензола кипятили в течение 40—50 мин., затем охлаждали, кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством сухого бензола, затем абсолютным эфиром. Получено 1,1 г (50% от теорет.) β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 160—161° с разложением (из абсолютного спирта). Смешанная проба с образцом кислоты, полученной из 4-хлорметилен-2-фенилоксазолона, депрессии температуры плавления не дала.

β-Хлор-α-бензоиламиноакриловая кислота очень хорошо кристаллизуется из уксусного ангидрида. При более продолжительном нагревании в уксусном ангидриде она легко циклизуется в известный 4-хлорметилен-2-фенилоксазолон с т. пл. 135—137°. При нагревании с влажным растворителем побочным продуктом реакции является β-хлор-α, α-бисбензоиламинопропионовая кислота с т. пл. 140—141° (из абсолютного спирта), идентичная кислоте, выделенной при гидролизе 4-хлорметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолона [6].

Метиловый эфир β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты. 2,2 г (0,01 мол.) β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты взмучивали в 25 мл абсолютного эфира и обрабатывали эфирным раствором диазометана до прекращения выделения N_2; почти прозрачный раствор быстро отфильтровывали, и эфир упаривали до начала кристаллизации. Получено 1,5 г (62,5%) метилового эфира β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 86—87°. Температура плавления после перекристаллизации из петролейного эфира или 50%-ного метанола 93—94°. Смешанная проба с метиловым эфиром β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты, полученным другим способом, депрессии температуры плавления не дала.

β-Бром-α-бензоиламиноакриловая китлота (II). 10 г (0,03 мол.) α, β-дибром-α-бензоиламинопропионовой кислоты, 500 мл абсолютного бензола кипятили без доступа влаги с одновременной отгонкой бензола и HBr в течение 2 час. Красно-коричневый раствор охлаждали и экстрагировали насыщенным раствором бикарбоната. Щелочной раствор экстрагировали небольшим количеством эфира и подкисляли концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпадало масло, которое через несколько минут затвердевало. Твердый осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 1,7 г (22%) β-бром-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 155—156° (с разложением, из спирта).

Найдено %: C 44,10; H 3,16; Br 29,22
$C_{10}H_8O_3NBr$. Вычислено %: C 44,28; H 2,95; Br 29,5

β-Бром-α-бензоиламиноакриловая кислота хорошо растворима в спирте, ацетоне, труднее — в этилацетате, почти не растворима в бензоле, эфире, уксусном ангидриде (холодном); при нагревании с уксусным ангидридом превращается в 4-бромметилен-2-фенилоксазолон. Кислота (II) без изменения переосаждается кислотами из водных растворов своих солей.

β-Хлор-α-фенацетиламиноакриловая кислота (III). 1) 2,76 г (0,01 мол.) α, β-дихлор-α-фенацетиламинопропионовой кислоты взмучивали в 200 мл бензола и кипятили без доступа влаги в течение 1 часа, охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды, су-

шили и кристаллизовали из спирта. Получено 1,2 г (50%) β-хлор-α-фенацетиламиноакриловой кислоты с т. пл. 180—182° с разложением.

Найдено %: C 54,44; H 4,25; Cl 15,0; N 5,91
$C_{11}H_{10}O_3NCl$. Вычислено %: C 55,11; H 4,2; Cl 14,8; N 5,84

Кислота хорошо растворима в спирте, этилацетате, труднее в $CHCl_3$; в бензоле почти не растворима.

2) 2,21 г (0,01 мол.) 4-хлорметилен-2-бензилоксазолона нагревали с 0,5 N раствором NaOH при 50—60° до растворения оксазолона. Прозрачный раствор охлаждали, экстрагировали эфиром и подкисляли концентрированной HCl. Выпавший маслянистый осадок при растирании затвердевал; осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из абсолютного спирта. Получено 0,99 г (40%) β-хлор-α-фенацетиламиноакриловой кислоты, с т. пл. 180—181°. Смешанная проба с кислотой, полученной из α, β-дихлор-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, депрессии температуры плавления не дала.

β-Бром-α-фенацетиламиноакриловая кислота (IV). 1) 20 г (0,1 мол.) фенацетиламиноакриловой кислоты обрабатывали 160 мл $CHCl_3$, содержащим 16 г (0,1 мол.) брома. На следующий день добавляли 200 мл абсолютного бензола и кипятили без доступа влаги в течение 3 час. с одновременной отгонкой $CHCl_3$, бензола, HBr. По окончании нагревания красно-коричневый бензольный раствор экстрагировали насыщенным раствором бикарбоната; щелочной раствор отделяли от бензола, остатки бензола удаляли экстрагированием небольшим количеством эфира и подкисляли концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 20,5 г (72%) α-фенацетиламино-β-бромакриловой кислоты с т. пл. 174—175° (с разложением) после перекристаллизации из абсолютного спирта.

Найдено %: C 46,88; H 3,63; N 5,21
$C_{11}H_{10}O_3NBr$. Вычислено %: C 46,47; H 3,52; N 4,93

β-Бром-α-фенацетиламиноакриловая кислота хорошо растворима в спирте, ацетоне, этилацетате, ограниченно растворима в эфире и почти не растворима в воде. Переосаждается из водных растворов своих солей кислотами без изменения. Щелочной раствор β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты с $FeCl_3$ фиолетового окрашивания не давал, однако после 5 мин. нагревания с 2 N NaOH с $FeCl_3$ появлялось вишнево-фиолетовое окрашивание, характерное для оксипировиноградной кислоты. Из щелочного раствора после подкисления выпадала α-фенацетиламино-β-бромакриловая кислота почти с количественным выходом. Более продолжительное нагревание с 2N NaOH (15 мин.) приводило к разложению. Среди продуктов распада найден амид фенилуксусной кислоты (т. пл. 155—156°). Смешанная проба с амидом фенилуксусной кислоты депрессии температуры плавления не дала.

2) 11,8 г (0,44 мол.) 2-бензил-4-бромметиленоксазолона взмучивали в 200 мл 0,5 N NaOH и нагревали до полного растворения при 70—80° в течение 15 мин. Раствор охлаждали, фильтровали и подкисляли концентрированной HCl до кислой реакции на конго. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды, сушили над P_2O_5 в вакуум-эксикаторе. Получено 4 г (32,5%) β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты с т. пл. 172—173° (из ацетона или спирта). Смешанная проба с образцом, полученным из α, β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, депрессии температуры плавления не дала.

β-Бром-α-карбобензилоксиаминоакриловая кислота (V). 11 г (0,05 мол.) карбобензилоксиаминоакриловой кислоты обрабатывали 80 мл $CHCl_3$, содержащим 8 г (0,05 мол.) брома. Через час хлороформенный раствор

упаривали до 1/2 первоначального объема, добавляли 300 мл абсолютного бензола и кипятили без доступа влаги в течение 4 час. Затем охлаждали и выделяли кислоту таким же образом, как описано для кислоты (IV). Осадок отфильтровывали, промывали несколько раз холодной водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 8,2 г (60%) β-бром-α-карбобензилоксиаминоакриловой кислоты с т. пл. 163—164° с разложением (из водного спирта).

β-Бром-α-карбобензилоксиаминоакриловая кислота кристаллизуется в виде бесцветных игл; она ограниченно растворима в бензоле, эфире, $CHCl_3$. Хорошо растворима в этилацетате, спирте. При хранении в течение нескольких месяцев не изменяется.

Найдено %: C 44,39; H 3,36; N 4,53
$C_{11}H_{10}O_4NBr$. Вычислено %: C 44,0; H 3,33; N 4,66

Метиловый эфир β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты. 5,68 г (0,02 мол.) β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты взмучивали в абсолютном эфире и обрабатывали эфирным раствором диазометана до прекращения выделения азота. Вся кислота переходила в раствор; раствор быстро фильтровали и оставляли при комнатной температуре. Через 10—15 мин. начинал выпадать кристаллический осадок. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством эфира. Получено 3,9 г (65%) метилового эфира β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты с т. пл. 90—94°. Температура плавления после перекристаллизации из абсолютного эфира 100—101°.

Найдено %: C 48,19; H 4,07; N 4,85
$C_{12}H_{12}O_4NBr$. Вычислено %: C 48,32; H 4,02; N 4,7

4-Хлорметилен-2-бензилоксазолон (VI). 0,239 г (0,001 мол.) β-хлор-α-фенацетиламиноакриловой кислоты и 2 мл уксусного ангидрида нагревали при 80° в течение 15 мин. Окрашенный в желтый цвет раствор охлаждали и выливали в ледяную воду; выпавшее масло при растирании затвердевало. Осадок отфильтровывали, промывали $NaHCO_3$ (насыщенным раствором), сушили и перекристаллизовывали из эфира. Получено 0,13 г (60%) 4-хлорметил-2-бензилоксазолона с т. пл. 114—115° (с разложением). Смешанная проба с оксазолоном, полученным из α,β-дихлор-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, депрессии температуры плавления не дала. С пиридином или пиридиновыми основаниями оксазолон давал характерное темнофиолетовое окрашивание.

4-Бромметилен-2-бензилоксазолон (VII). 2,8 г (0,01 мол.) β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты нагревали с 10 мл $(CH_3CO)_2O$ при 50—60° в течение 20 мин. Уксусный ангидрид отгоняли в вакууме при 7 мм; остаток извлекали эфиром. Получен 4-бромметилен-2-бензилоксазолон с т. пл. 110—112°. Смешанная проба с образцом, полученным из α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, депрессии температуры плавления не дала.

4-Хлорметилен-2-фенилоксазолон (VIII). 1,1 г (0,005 мол.) β-хлор-α-бензоламиноакриловой кислоты и 10 мл уксусного ангидрида нагревали в течение 15 мин. при 100°. Затем уксусный ангидрид отгоняли при уменьшенном давлении до начала кристаллизации. Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством эфира, абсолютным спиртом и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,82 г (80%) 2-фенил-4-хлорметиленоксазолона с т. пл. 135—137° (из уксусного ангидрида). Смешанная проба с образцом оксказолона, полученным из 2-фенил-4-оксиметиленоксазолона [2], депрессии температуры плавления не дала.

4-Бромметилен-2-фенилоксазолон (IX). 0,6 г (0,002 мол.) β-бром-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 155—156°, 2 мл уксусного ангидрида нагревали при температуре 90—100° в течение 5 мин., затем

охлаждали и выливали в 10-кратный объем ледяной воды. Желтый кристаллический осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,3 г (53%) 2-фенил-4-бромметиленоксазолона с т. пл. 137° (двойной); вновь затвердевает и плавится при 189—192° (с разложением) (из смеси спирта с $CHCl_3$).

Найдено %: C 47,45; H 2,61; Br 31,42
$C_{10}H_6O_2NBr$. Вычислено %: C 47,6; H 2,38; Br 31,7

2-Фенил-4-бромметиленоксазолон очень хорошо растворим в $CHCl_3$, в эфире, ограниченно — в спирте, из уксусного ангидрида кристаллизуется. С пиридином дает темнозеленое окрашивание. Эфирный раствор 2-фенил-4-бромметиленоксазолона с эфирным раствором анилина давал 2-фенил-4-фениламинометиленоксазолон с т. пл. 153—155° (из спирта). Смешанная проба с образцом 2-фенил-4-фениламинометиленоксазолона, полученным из известного 4-хлорметилен-2-фенилоксазолона, депрессии не дала (152—155°).

Внутренний ангидрид α-карбоксиамино-β-бромакриловой кислоты (XIV). 3 г (0,01 мол.) β-бром-α-карбобензилоксиаминоакриловой кислоты тщательно перемешивали без доступа влаги с 2,08 г (0,01 мол.) PCl_5. Реакция шла с заметным разогреванием и интенсивным выделением HCl. Через 5—10 мин. реакционную массу разбавляли небольшим количеством абсолютного эфира и фильтровали. Осадок на фильтре промывали петролейным эфиром. Получен почти с количественным выходом ангидрид α-карбоксиамино-β-бромакриловой кислоты с температурой плавления в запаянном капилляре 198—200° (с разложением). Ангидрид хорошо растворим в эфире, спирте, диоксане; из спирта кристаллизуется с большими потерями (температура растворения не выше 55°); температура плавления после перекристаллизации из спирта в запаянном капилляре 205—206° (с разложением).

Найдено %: C 25,26; H 1,19; N 7,51; Br 41,62
$C_4H_2O_3NBr$. Вычислено %: C 25,0; H 1,04; N 7,24; Br 41,6

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при термическом отщеплении галоидоводорода от α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот получаются β-галоидо-α-ациламиноакриловые кислоты.

2. Показано, что β-галоидо-α-ациламиноакриловые кислоты при действии уксусного ангидрида превращаются в 4-галоидометилен-2-арил-(или алкарил)оксазолоны.

3. При действии ангидратизирующих агентов на β-бром-α-карбобензилоксиаминоакриловую кислоту был получен первый представитель ненасыщенных внутренних ангидридов карбоксиаминокислот — внутренний ангидрид α-карбоксиамино-β-бромакриловой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кильдишева, Л. П. Растейкене, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, 260.
2. Химия пинициллина, Prinzeton N. D., Universitet, 1949, стр. 823.
3. Там же, стр. 523.
4. C. Asbury и др., Nature 162, 569 (1948).
5. R. Woodward, C. Schramm, J. Am. Chem. Soc. 69, 1551 (1947).
6. О. В. Кильдишева, М. Б. Линькова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, 271.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 6. ЛАКТОНИЗАЦИЯ ЦИС- И ТРАНС-Δ^4-ОКТАЛИН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

При изучении процесса перемещения двойных связей в изомерных цис-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислотах (I) и (II) в кислых условиях [1] нами был отмечен ряд интересных фактов, связанных с их лактонизацией.

COOH, COOH, CH_3, H (I) CH_3, COOH, COOH, H (II)

Оказалось, что эти кислоты при нагревании со смесью уксусной кислоты и хлористого водорода легко дают кристаллические вещества того же состава $C_{13}H_{18}O_4$, которые, однако, не содержат двойной связи и имеют лишь одну свободную карбоксильную группу. Полученные кристаллические вещества не обесцвечивают раствора брома в хлороформе, не гидрируются над окисью платины в уксусной кислоте, по титрованию являются монокарбоновыми кислотами и с эфирным раствором диазометана дают моноэфиры состава $C_{14}H_{20}O_4$. Все эти данные показывают, что при действии смеси хлористого водорода и уксусной кислоты на непредельные дикарбоновые цис-кислоты (I) и (II) происходит их лактонизация за счет одного из карбоксилов и двойной связи цикла с образованием соответствующих предельных монокарбоновых лактокислот.

Такая способность к лактонизации непредельных циклических карбоновых кислот отмечалась ранее неоднократно [2]. Более подробно она была изучена Адамсом и Грубером на примере аддукта, полученного при конденсации бициклогексенила с малеиновым ангидридом [3]; ими было показано, что полученная таким путем двухосновная кислота и ее ангидрид легко циклизуются при действии спиртового раствора хлористого водорода с образованием лактокислоты или ее эфира.

COOH, COOH → O, CO, COOH ← CO, O, CO

Авторы придали лактокислоте строение δ-лактона, исходя из закономерностей, установленных ранее при изучении направленности лактони-

зации γ,δ-непредельных жирных кислот [4]. На примере этих кислот было показано, что в тех случаях, когда при δ-углеродном атоме находятся алкильные группы, лактонизация происходит исключительно с образованием δ-лактонов:

$$\begin{matrix}Alk\\ Alk\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CH_2\cdot CH_2COOH \longrightarrow \begin{matrix}Alk\\ Alk\end{matrix}\!\!>\underset{O\text{———————}}{\overset{|}{C}}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CO}{\overset{|}{CH_2}}$$

На примере конденсации аллилциклогексанола с малеиновым ангидридом [5] заключение о δ-лактонном характере образующегося аддукта было сделано на основании рассмотрения молекулярных моделей. Способность замещенных при δ-углеродном атоме γ,δ-непредельных кислот легко давать δ-лактоны была использована в последнее время для синтеза амбренолида [6]. Структурные особенности избранных нами непредельных бициклических цис-дикарбоновых кислот (I) и (II) позволили детально изучить их лактонизацию, доказать строение образующихся при этом лактонов и исследовать ряд их превращений.

Цис-кислота (I) при нагревании с уксусной кислотой, насыщенной сухим хлористым водородом, легко и с хорошим выходом дает цис-лактокислоту (III) с т. пл. 197°, которая так же может быть получена и из соответствующего цис-ангидрида (IV). Цис-лактокислота (III) по титрованию является монокарбоновой кислотой, не содержит двойной связи и с диазометаном дает цис-лактоэфир (V) с т. пл. 101°. Оказалось, что лактоэфир (V) образуется также при частичном гидролизе в кислой среде цис-диэфира (VI) и изомерного ему цис-диэфира (VII), содержащего двойную связь между циклами. Эти факты показывают, что в построении лактонного кольца участвуют во всех случаях один и тот же углеродный атом цикла и одна и та же карбоксильная группа.

Тот факт, что цис-лактоэфир (V) под влиянием метилата натрия не изомеризуется, а лишь омыляется с хорошим выходом в исходную цис-лактокислоту (III), указывает, что в образовании лактона участвует именно вторичная карбоксильная группа, стоящая при C_2. Образование цис-лактоэфира (V) из цис-диэфиров (VI) и (VII) также подтверждает этот вывод, так как известно, что эфирная группа у вторичного карбоксила омыляется легче, чем у третичного.

Для того чтобы решить вопрос о том, какой углеродный атом цикла (C_9 или C_{10}) участвует в лактонизации и не сопровождается ли лактонизация предварительным перемещением двойной связи в положение между циклами, нами была изучена лактонизация изомерных транс-кислот (VIII) и (IX). При этом было найдено, что транс-кислота (VIII) в условиях лактонизации легко и с хорошим выходом дает транс-лактокислоту (X) с т. пл. 172°, которая при обработке диазометаном превращается в транс-лактоэфир (XI) с т. пл. 65°. Однако транс-кислота (IX), содержащая двойную

связь между циклами, оказалась совершенно не способной к лактонизации и при нагревании с уксусной кислотой и хлористым водородом возвращается без изменений.

Эти данные показывают, что в случае транс-кислот лактонизация не связана с предварительным перемещением двойной связи в положение между циклами и, следовательно, в лактонизации участвует углеродный атом C_{10}. В соответствии с этим и в случае цис-кислоты (I) в лактонизации должен участвовать тот же углеродный атом C_{10}, так как только при этом условии цис-диэфиры (VI) и (VII) могут образовывать один и тот же лактоэфир (V).

Для цис-лактокислоты (III) мы изучили некоторые химические превращения, показавшие большую устойчивость в ней лактонного цикла. Так, при кипячении с уксусным ангидридом цис-лактокислота (III) дает ангидрид (XII) с т. пл. 175°, строение которого было доказано анализом и определением молекулярного веса. При омылении слабой щелочью он легко дает исходную цис-лактокислоту (III). Сложнее идет реакция с хлористым ацетилом. Из образующейся при этом смеси продуктов реакции путем кристаллизации были выделены два кристаллических вещества; одно из них с т. пл. 140° по анализу отвечает хлорангидриду (XIII) и при омылении водой количественно дает исходную цис-лактокислоту (III). Этот хлорангидрид (XIII) с количественным выходом может быть получен при действии хлористого оксалила на цис-лактокислоту (III), что является окончательным подтверждением его строения. Второй кристаллический продукт с т. пл. 77° по титрованию и анализу отвечает изомерной лактокислоте $C_{13}H_{18}O_4$ и при стоянии постепенно превращается в исходную цис-лактокислоту (III). Это превращение совершается нацело при действии небольшого количества хлористого водорода. Можно предположить, что лактокислота с т. пл. 77° является γ-лактокислотой (XIV). Однако трудная доступность этой лактокислоты не позволила исследовать ее более детально.

Описанные выше превращения были изучены и на примере изомерной цис-кислоты (II). При нагревании цис-кислоты (II) со смесью уксусной кислоты и хлористого водорода легко и с хорошим выходом образуется устойчивая цис-лактокислота (XV) с т. пл. 216°, которая с диазометаном дает соответствующий цис-лактоэфир (XVI) с т. пл. 124°. При действии хлористого ацетила или хлористого оксалила на цис-лактокислоту (XV) с хорошим выходом образуется хлорангидрид (XVII), омыление которого дает исходную цис-лактокислоту (XV). Других побочных продуктов при этой реакции выделено не было.

В соответствии с δ-лактонной структурой цис-лактокислоты (XV) она должна быть способна к изомеризации под влиянием метилата натрия, что и наблюдается в действительности. Оказалось, что цис-лактоэфир (XVI), в отличие от цис-лактоэфира (V), при изомеризации метилатом натрия с хорошим выходом дает новую лактокислоту с т. пл. 170°, которая в соответствии с методом ее получения должна иметь строение транс-лактокислоты (XVIII).

CH_3 COOH COOH H (II) т. пл. 181° —CH_3COOH + HCl→ CH_3 CO O H COOH (XV) т. пл. 216° —CH_2N_2→ CH_3 CO O H $COOCH_3$ (XVI) т. пл. 124°

(XV) —CH_3COCl или $(COCl)_2$→ (XVII); (XVII) —H_2O→ (XV); (XVI) —CH_3ONa, 65%→ (XVIII)

CH_3 CO O H COCl (XVII) т. пл. 119° CH_3 CO O H COOH (XVIII) т. пл. 170°

Подобно транс-кислоте (IX) транс-кислота (XIX) с двойной связью между циклами не способна давать лактоны. Не дают лактонов и изомерные транс-кислоты (XX) и (XXI), характерной особенностью которых является также и неспособность их к изомеризации с перемещением двойной связи в положение между циклами [7].

COOH COOH CH_3 (IX) CH_3 COOH COOH (XIX)   H COOH COOH CH_3 (XX) CH_3 H COOH COOH (XXI)

Эти факты стерической затрудненности лактонизации изомерных кислот (IX), (XIX), (XX) и (XXI) могут получить некоторое объяснение при рассмотрении молекулярных моделей.

Молекулярные модели, построенные с учетом «кресловидного» сочленения колец для цис-кислот (I) и (II), показывают, что карбоксильная группа при C_2 пространственно сближена с C_{10}, что облегчает образование δ-лактона и затрудняет образование γ-лактона с участием карбоксильной группы, стоящей при C_1. Для цис-диэфира (VII) с двойной связью между циклами, возникновение которого из цис-диэфира (VI) может происходить без напряжения, это сближение настолько велико, что соответствующая ему цис-кислота практически не существует, и в условиях частичного омыления цис-диэфира (VII) идет неизбежная лактонизация, приводящая к образованию цис-лактоэфира (V). В транс-кислотах (IX) и (XIX), содержащих двойную связь между циклами, пространственное расположение

карбоксильных групп таково, что затруднена всякая лактонизация, и они действительно не лактонизуются.

Из двух эпимерных транс-кислот (VIII) и (XX), отличающихся между собой конфигурацией водорода при C_9, транс-кислота (VIII) с транс-расположением заместителя при C_2 и водорода при C_9 может легко давать δ-лактон, в то время как транс-кислота (XX) с цис-расположением этих групп к лактонизации не способна. Этот вывод, соответствующий экспериментальным данным, является дополнительным подтверждением правильности конфигураций [7], выбранных для этих кислот, так же как и для транс-кислоты (XXI), пространственная конфигурация которой должна препятствовать лактонизации. Молекулярные модели показывают также, что в транс-кислотах (XX) и (XXI) перемещение двойной связи в положение между циклами чрезвычайно затруднено и может осуществляться только при условии полной перестройки всей пространственной конфигурации молекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лактонизация цис-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (I)

а) Смесь 10 г цис-кислоты (I) и 100 мл ледяной уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, нагревают при 60° в течение 1,5 час. После отгонки уксусной кислоты в вакууме получен кристаллический продукт с т. пл. 192—193,5°. Кристаллизация из большого объема воды дает 8,2 г чистой цис-лактокислоты (III) в виде длинных блестящих игл с т. пл. 197—197,5

Найдено %: C 65,29; 65,23; H 7,81; 7,50
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

Найдено *M*: 235,2; (титрованием NaOH)
Вычислено *M*: 238,3

Цис-лактокислота (III) не обесцвечивает хлороформенного раствора брома и не гидрируется с окисью платины в уксусной кислоте.

б) Смесь 0,5 г цис-ангидрида (IV), 5 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл концентрированной соляной кислоты нагревают в течение 1 часа при 60°. После отгонки кислот в вакууме и кристаллизации остатка из воды выделено 0,25 г цис-лактокислоты (III) с т. пл. 196—197°, идентичной с полученной выше. При пропускании сухого хлористого водорода (1 час при 60°) в раствор цис-ангидрида (IV) в абсолютном бензоле он возвращается после отгонки бензола без изменений.

в) 0,8 г цис-диэфира (VI) кипятят с 10 мл 40%-ного раствора едкого кали в течение 4 час. При подкислении соляной кислотой выделяется масло, которое проэкстрагировано эфиром. После отгонки эфира жидкий остаток кипятят с 6 мл 5%-ной соляной кислоты до полного растворения. При охлаждении раствора получено 0,4 г кристаллического вещества с т. пл. 190—192°. Двукратная кристаллизация из воды дает 0,3 г цис-лактокислоты (III) с т. пл. 196—197°, идентичной с полученной выше.

Цис-лактоэфир (V)

а) Суспензия 3,1 г цис-лактокислоты (III) в эфире обработана избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира получено 3,2 г кристаллов с т. пл. 89—91°, которые при кристаллизации из небольшого количества абсолютного эфира дают 2,8 г чистого цис-лактоэфира (V) с т. пл. 100—101°.

Найдено %: C 66,75; 66,84; H 8,10; 8,07
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 66,65; H 7,99

При омылении цис-лактоэфира (V) кипячением с 40%-ным раствором едкого кали с хорошим выходом (после кристаллизации из воды) получается исходная цис-лактокислота (III) с т. пл. 195—197°.

б) Раствор 0,5 г цис-диэфира (VI) в смеси 5 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл концентрированной соляной кислоты оставляют на ночь при комнатной температуре. После отгонки растворителей в вакууме жидкий остаток закристаллизовался при прибавлении петролейного эфира. Кристаллизация из эфира дает 0,35 г. чистого цис-лактоэфира (V) с т. пл. 99—100°, идентичного с полученным выше.

в) Смесь 1,0 г цис-диэфира (VII), 5 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл концентрированной соляной кислоты нагревают в течение 2 час. при 60°, после чего растворители отгоняют в вакууме. Жидкий продукт закристаллизовывается при обработке петролейным эфиром. Получено 0,45 г кристаллического вещества с т. пл. 94—96°, которое после кристаллизации из эфира имеет т. пл. 100—101° и не дает депрессии с полученным выше образцом цис-лактоэфира (V).

Попытка изомеризации цис-лактоэфира (V)

К раствору 5 г натрия в 125 мл абсолютного метанола прибавляют 1,9 г цис-лактоэфира (V) и смесь кипятят в течение 12 час. После отгонки метанола в вакууме остаток растворяют в воде и упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане. Осадок солей растворяют в минимальном количестве воды и подкисляют соляной кислотой. Выпавшее масло постепенно закристаллизовывается. Получено 1,55 г вещества с растянутой температурой плавления (125—160°). После двухкратной кристаллизации из эфира выделено 0,85 г вещества с т. пл. 195—197°, оказавшегося идентичным цис-лактокислоте (III). Других индивидуальных продуктов реакции выделить не удалось.

Действие уксусного ангидрида на цис-лактокислоту (III)

2,0 г цис-лактокислоты (III) с т. пл. 197—197,5° кипятят с 20 мл уксусного ангидрида в течение 1 часа. После отгонки уксусного ангидрида в вакууме жидкий продукт реакции затвердевает при обработке бензолом и петролейным эфиром. Кристаллизацией из смеси бензола с петролейным эфиром получено 1,2 г кристаллического вещества с т. пл. 160—164°, которое после двукратной кристаллизации из бензола с петролейным эфиром имеет постоянную т. пл. 174—175° и по анализу отвечает ангидриду (XII).

Найдено %: C 68,32; 68,07; H 7,44; 7,58
$C_{26}H_{34}O_7$. Вычислено %: C 68,10; H 7,48;
Найдено *M*: 445,4 (криоскопически в бензоле)
$C_{26}H_{34}O_7$. Вычислено *M*: 458,5

Омыление ангидрида (XII) непродолжительным кипячением с 3%-ным раствором едкого натра количественно дает вещество с т. пл. 195—196°, оказвшееся идентичным с цис-лактокислотой (III).

Действие хлористого ацетила на цис-лактокислоту (III)

1,5 г цис-лактокислоты (III) кипятят с 15 мл хлористого ацетила в течение 1 часа. Кристаллический продукт реакции, полученный после отгонки хлористого ацетила, промыт на фильтре небольшим количеством петролейного эфира с добавкой нескольких капель эфира. Получено 1,2 г кристаллов с т. пл. 109—121°, которые при кристаллизации из эфира дают 0,6 г индивидуального вещества с т. пл. 139—140°, кристаллизующегося в виде блестящих тонких игл и содержащего галоид. По анализу этот продукт отвечает хлорангидриду цис-лактокислоты (XIII) и при кипячении с водой количественно дает исходную цис-лактокислоту (III).

Найдено %: C 61,36; 61,20; H 7,03; 6,82; Cl 13,77; 13,59
$C_{13}H_{17}O_3Cl$. Вычислено %: C 60,81; H 6,68; Cl 13,81

Маточный раствор, полученный при промывке сырого продукта реакции, был упарен до небольшого объема и при этом выделено 160 мг кристаллов с т. пл. 75,5—76,5°. После кристаллизации из эфира вещество имеет т. пл. 76,5—77°, не содержит галоида и по титрованию и анализу является изомерной цис-лактокислотой (XIV).

Найдено %: C 65,25; 65,30; H 7,26; 7,37
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53
Найдено *M*: 231,8 (титрованием NaOH)
Вычислено *M*: 238,3

При хранении цис-лактокислота (XIV) постепенно переходит в цис-лактокислоту (III); особенно легко это совершается в присутствии небольшого количества хлористого водорода. Трудная доступность и неустойчивость изомерной цис-лактокислоты (XIV) не позволили более детально изучить ее химические свойства.

Хлорангидрид цис-лактокислоты (XIII)

В раствор 0,5 г цис-лактокислоты (III) в 5 мл абсолютного бензола прибавляют 0,5 мл хлористого оксалила и нагревают при 50° в течение 2,5 час. После отгонки растворителя остаток закристаллизовывается при обработке петролейным эфиром. Получено 0,5 г вещества с т. пл. 138—139°, которое после кристаллизации из эфира имеет т. пл. 139—140° и не дает депрессии с хлорангидридом (XIII), полученным ранее при действии хлористого ацетила на цис-лактокислоту (III).

Лактонизация цис-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (II)

Смесь 1,0 г цис-кислоты (II) с т. пл. 180—181° и 10 мл ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревают при 60° в течение 1 часа. Уксусную кислоту отгоняют в вакууме и кристаллический остаток после кристаллизации из большого объема воды дает 0,75 г чистой цис-лактокислоты (XV) с т. пл. 216—216,5° (мелкие иглы).

Найдено %: C 65,74; 65,40; H 7,58; 7,69
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53
Найдено *M*: 230,9 (титрованием NaOH)
Вычислено *M*: 238,3

Цис-лактоэфир (XVI)

0,5 г цис-лактокислоты (XV) с т. пл. 215—216° в суспензии эфира обработано избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира и обработки петролейным эфиром получено 0,45 г цис-лактоэфира (XVI) с т. пл. 119—121°, который после кристаллизации из эфира имеет постоянную т. пл. 123—124°.

Найдено %: C 66,87; 66,85; H 7,91; 8,01
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 66,65; H 7,99

При омылении цис-лактоэфира (XVI) кипячением с 30%-ным раствором едкого кали с хорошим выходом выделяется исходная цис-лактокислота (XV) с т. пл. 214—216°.

Хлорангидрид цис-лактокислоты (XVII)

Раствор 0,15 г цис-лактокислоты (XV) и 0,5 мл хлористого оксалила в 2 мл абсолютного бензола нагревают в течение 2 час. при 50°. После отгонки растворителя получено 170 мг кристаллов с т. пл. 118—120°, дающих при кристаллизации из эфира чистый хлорангидрид (XVII) с т. пл. 118—119.

Найдено %: С 60,68; 60,66; Н 6,63; 6,69; Cl 13,88; 13,90
$C_{13}H_{17}O_3Cl$. Вычислено %: С 60,81; Н 6,68; Cl 13,81

Этот же хлорангидрид (XVII) в качестве главного подукта получается и при реакции с хлористым ацетилом. При омылении хлорангидрида (XVII) водой количественно получается исходная цис-лактокислота (XV).

Транс-лактокислота (XVIII)

К раствору 1,2 г натрия в 35 мл абсолютного метанола прибавляют 0,47 г цис-лактоэфира (XVI) с т. пл. 123—124° и смесь кипятят в течение 15 час. Метанол отгоняют, прибавляют 10 мл воды и раствор кипятят еще в течение 5 час. После упаривания в фарфоровой чашке осадок солей отфильтровывают, растворяют в воде и подкисляют соляной кислотой. Из полученного твердого продукта после двукратной кристаллизации из бензола выделено 0,25 г транс-лактокислоты (XVIII) с т. пл. 169—170°.

Найдено %: С 65,49; 65,59; Н 7,67; 7,54
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 65,52; Н 7,53

Найдено *M*: 232,1 (титрованием NaOH)
Вычислено *M*: 238,3

Лактонизация транс-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (VIII)

1,0 г транс-кислоты (VIII) с т. пл. 221—222° нагревают с 10 мл насыщенного раствора сухого хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте в течение 1 часа при 40°. После отгонки уксусной кислоты в вакууме полутвердый остаток закристаллизовывается при отгонке с бензолом, а затем — с петролейным эфиром. Осадок промыт на фильтре смесью петролейного эфира с эфиром (2 : 1) и при этом получено 0,82 г вещества с т. пл. 163—166°. После кристаллизации из большого объема воды чистая транс-лактокислота (X) имеет т. пл. 171—172°.

Найдено %: С 65,45; 65,55; Н 7,63; 7,72
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 65,52; Н 7,53
Найдено *M*: 237,1 (титрованием NaOH)
Вычислено *M*: 238,3

Транс-лактоэфир (XI)

0,4 г транс-лактокислоты (X) обработано эфирным раствором диазометана. При отгонке эфира остается жидкий продукт реакции, закристаллизовывающийся при обработке петролейным эфиром. Получено 0,4 г транс-лактоэфира (XI) с т. пл. 64—65,5°. Кристаллизация из петролейного эфира дает продукт с т. пл. 64,5—65,5°.

Найдено %: С 66,94; 66,87; Н 8,06; 8,14
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 66,65; Н 7,99

Омыление транс-лактоэфира (XI) 40%-ным раствором едкого кали дает с небольшим выходом исходную транс-лактокислоту (X) с т. пл. 170—172°.

Попытка лактонизации транс-кислот (IX) и (XIX)

а) Смесь 0,25 г транс-1-метил-$\Delta^{9,(10)}$-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (IX) с т. пл. 170—171° и 2,5 мл ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревают при 60° в течение 1 часа. Из кристаллического остатка, полученного после отгонки уксусной кислоты, выделено после кристаллизации из водного ацетона 0,19 г исходной транс-кислоты (IX) с т. пл. 169—170°.

б) Смесь 0,15 г транс-2-метил $\Delta^{9,(10)}$-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 173—174° с 2 мл насыщенной сухим хлористым водородом

уксусной кислоты нагревают 1,5 часа при 60° и уксусную кислоту отгоняют в вакууме. После двукратной кристаллизации остатка из смеси бензола с петролейным эфиром получено 0,1 г кислоты с т. пл. 171—173°, которая не дает депрессии с исходной транс-кислотой (XIX).

Попытка лактонизации транс-кислот (XX) и (XXI)

а) 0,8 г транс-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XX) с т. пл. 185—186° нагревают при 60° в течение 1 часа с 8 мл ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом. Остаток после отгонки уксусной кислоты представляет собой густое масло, частично закристаллизовавшееся при растирании с петролейным эфиром. Кристаллический продукт отфильтрован и промыт петролейным эфиром. После кристаллизации из воды получено 0,1 г кристаллического вещества с т. пл. 169—171°, не дающего депрессии температуры плавления с полученной ранее транс-лактокислотой (X). Из маточного раствора путем обработки смесью эфира с петролейным эфиром выделено 0,55 г вещества, которое после кристаллизации из 30%-ного водного метанола имеет т. пл. 184—186° и является исходной транс-кислотой (XX).

б) Смесь 0,17 г транс-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XXI) с т. пл. 212—213° и 2 мл уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, нагревают при 60° в течение 1 часа. Уксусную кислоту отгоняют в вакууме, и остаток после двукратной кристаллизации из 40%-ного водного ацетона дает 0,13 г исходной транс-кислоты (XXI) с т. пл. 211—212°.

ВЫВОДЫ

1. Изучена лактонизация цис-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот (I) и (II), а также цис-диэфиров (VI) и (VII) и приведены данные о строении образующихся при этом цис-лактокислот (III) и (XV).

2. Показано, что из эпимерных транс-кислот (VIII) и (XX) только транс-кислота (VIII) способна к лактонизации, что соответствует ее пространственной конфигурации. Транс-кислота (XX), так же как и транс-кислоты (IX) и (XIX), содержащие двойную связь между циклами, не способны к лактонизации.

3. На основании рассмотрения молекулярных моделей объяснены экспериментальные факты пространственных затруднений, наблюдающиеся при лактонизации транс-Δ^4-метилокталин-1,2-дикарбоновых кислот (IX), (XIX) и (XX).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 78.
2. F. Vocke, Ann. 497, 253 (1932); J. Cook, C. Lawrence, J. Chem. Soc. 1938, 58; И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, ЖОХ 23, 577 (1953).
3. R. Adams, E. Gruber, J. Am. Chem. Soc. 60, 2792 (1938).
4. R. Linstead, H. Rydon, J. Chem. Soc. 1933, 580.
5. H. Backer, J. Strating, Rec. trav. chim. 60, 391 (1941).
6. H. Schenk, H. Dutmann, O. Jeger, L. Ružička, Helv. 35, 817 (1952); P. Dietrich, E. Lederer, Helv. 36, 1148 (1953).
7. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 89.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 7. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ 4-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Установление того факта, что молекула циклогексана существует при нормальных условиях в форме «кресла» [1], дает возможность более определенно судить об истинной геометрической конфигурации циклических соединений. Форма «кресла» молекулы циклогексана предполагает наличие в ней чередующихся между собой шести «экваториальных» и шести «полюсных» углерод-водородных связей. В соответствии с этим в молекуле дизамещенного циклогексана заместители, вне зависимости от их структурного расположения, могут находиться между собой в трех возможных положениях, которые можно обозначить как экваториально-полюсное (e—p) (I), диэкваториальное (e—e) (II) и диполюсное (p—p) (III).

(I) (II) (III)

Нетрудно видеть, что экваториально-полюсное расположение заместителей будет отвечать цис-1,2-, транс-1,3- и цис-1,4-изомерам. Три других изомера (транс-1,2, цис-1,3 и транс-1,4) могут быть выражены или диэкваториальным или диполюсным расположением заместителей. Термодинамические расчеты, проведенные на примере изомерных диметилциклогексанов [2], показали, что диэкваториальное расположение заместителей является значительно более энергетически выгодным по сравнению с диполюсным расположением. В соответствии с этим транс-1,2-, цис-1,3- и транс-1,4-диметилциклогексаны при нормальных условиях существуют только в виде диэкваториальных форм. В дальнейшем эти выводы были подтверждены путем изучения кинетики этерификации изомерных циклогександикарбоновых кислот [3], а также при изучении констант диссоциации различных циклогексаноксикарбоновых кислот [4]. Измерением дипольных моментов строго доказано, что транс-1,4-дихлор-(и дибром)-циклогексаны в твердом состоянии имеют (e—e) расположение заместителей [5]. Химическим подтверждением диэкваториального расположения карбоксильных групп в транс-1,2-циклогександикарбоновых кислотах служит факт их легкой ангидридизации с образованием мезо-транс-ангидридов.

Эти выводы о более устойчивом экваториальном расположении заместителей у дизамещенных циклогексанов были в дальнейшем с успехом распространены на объяснение стереохимии сложных полициклических систем стероидов и политерпенов [6].

Установление абсолютной геометрической конфигурации циклических соединений является одной из главных задач стереохимии, и поэтому нам казалось интересным более подробно изучить стереохимию тризамещенных производных циклогексана, избрав для этой цели объектом исследования 4-метилциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту.

Для получения всех четырех, предсказываемых теорией, пространственных изомеров этой кислоты наиболее удобно было воспользоваться методом диеновой конденсации изопрена с малеиновым ангидридом [7, 8] и фумаровым эфиром [10] с последующим гидрированием получаемых аддуктов. Химические превращения исходных продуктов могут быть представлены следующей схемой:

(IV) т. пл. 65° $\underset{CH_3COCl}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}}$ (VI) т. пл. 154° $\xrightarrow{CH_2N_2}$ (VIII)

(VIII) $\xrightarrow{CH_3ONa,\ 82\%}$ (VII); (VII) $\xrightarrow{200^\circ,\ 1\ час}$ (IV)

(V) $\xrightarrow{KOH}$ (VII) т. пл. 166° $\underset{H_2O}{\overset{CH_3COCl}{\rightleftarrows}}$ (IX) т. пл. 147°

Изучая реакцию гидрирования ангидрида цис-4-метилциклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (IV), Крейг нашел [8], что при этом образуется смесь двух изомеров (разделенных кристаллизацией в виде соответствующих кислот), один из которых при нагревании с дибутиланилином легко изомеризуется в другой. Сопоставляя эти данные со стереохимическими превращениями аддуктов, полученных при конденсации цис- и транс-пипериленов с малеиновым ангидридом, Крейг сделал заключение, что устойчивый изомер имеет строение транс-4-метил-цис,цис-гексагидрофталевой кислоты.

Нами было подробно изучено гидрирование цис- и транс-ангидридов (IV) и (IX), а также отвечающих им кислот (VI) и (VII).

Оказалось, что при гидрировании цис-ангидрида (IV) в растворе бензола над окисью платины образуется смесь кристаллического и жидкого предельных ангидридов (X) и (XII) в соотношении примерно 4 : 1. Кристаллический ангидрид (X) с т. пл. 36° при омылении водой дает предельную цис-дикарбоновую кислоту (XI) с т. пл. 172—172,5°, в то время как из жидкого ангидрида (XII) получена изомерная цис-дикарбоновая кислота (XIII) с т. пл. 178—179°. Обе эти изомерные кислоты соответствуют кислотам, описанным Крейгом, и дают сильную депрессию температуры плавления в смешанной пробе. Гидрирование цис-кислоты (VI) над окисью платины в метаноле идет значительно более избирательно и приводит к образованию главным образом кислоты (XI) с незначительной примесью изомерной кислоты (XIII).

Этот интересный факт свидетельствует о том, что двойная связь в цис-кислоте (VI) экранируется двумя цис-орто-карбоксильными группами значительно сильнее, чем это имеет место в случае ангидрида (IV), где экранирование двойной связи осуществляется цис-ангидридной группой. Поэтому присоединение водорода к цис-кислоте (VI) происходит почти исключительно с противоположной от карбоксильных групп стороны с образованием предельной цис-кислоты (XI), в которой метильная группа оказывается по одну сторону с карбоксильными группами. Этот результат полностью соответствует данным о том, что каталитическое гидрирование является реакцией цис-присоединения водорода.

Изучение термической устойчивости полученных изомерных цис-дикарбоновых кислот (XI) и (XIII) и их ангидридов (X) и (XII) показало,

что при непродолжительном нагревании кислоты (XI) [или соответствующего ей ангидрида (X)] при 240—250° образуется смесь изомерных ангидридов (X) и (XII) с резким преобладанием последнего. При омылении этой смеси с хорошим выходом может быть выделена путем кристаллизации из водного метанола чистая цис-дикарбоновая кислота (XIII). Эти данные указывают на бо́льшую устойчивость цис-кислоты (XIII) по сравнению с изомерной цис-кислотой (XI), что соответствует данным, полученным ранее для аддуктов цис- и транс-пипериленов с малеиновым ангидридом [8].

Из изомерных цис-дикарбоновых кислот (XI) и (XIII) при обработке эфирным раствором диазометана были получены соответствующие им цис-диэфиры (XIV) и (XV). Изомеризация этих цис-диэфиров под влиянием метилата натрия с хорошим выходом приводит к образованию одной и и той же транс-кислоты (XVI) с т. пл. 181—182°, дающей при реакции с хлористым ацетилом транс-ангидрид (XVII) с т. пл. 96—97°. Этот факт указывает, что при изомеризации диэфиров (XIV) и (XV) под влиянием метилата натрия затрагиваются различные атомы углерода. Изомеризация диэфира (XIV) сопровождается перестройкой связи при C_1, а в случае диэфира (XV)—при C_2, что и приводит в результате к образованию одной и той же транс-кислоты (XVI).

Такое образование одного транс-изомера, отвечающего, повидимому, более устойчивой конфигурации, побудило нас подробно изучить гидрирование непредельной транс-кислоты (VII) и ее ангидрида (IX). Как и следовало ожидать, в обоих этих случаях гидрирование не является избирательным.

Оказалось, что при гидрировании транс-ангидрида (IX) в растворе бензола над окисью платины образуется кристаллическая смесь предельных транс-ангидридов, при обработке которой эфиром удается выделить в количестве около одной трети веса индивидуальный транс-ангидрид (XVIII) с т. пл. 121—122°. Этот транс-ангидрид отличен от транс-ангидрида (XVII), полученного из транс-кислоты (XVI), и дает при омылении новую транс-кислоту (XIX) с т. пл. 164—165°. Кристаллическая смесь, остающаяся после выделения транс-ангидрида (XVIII) при кристаллизации из петролейного эфира, дает однородный по виду кристаллический продукт с растянутой т. пл. 74—77°. При его омылении водой была получена смесь кислот, из которой путем трехкратной кристаллизации из водного метанола удалось выделить транс-кислоту (XVI). Кристаллизацией из петролейного эфира заведомой смеси изомерных транс-ангидридов (XVII) и (XVIII) было показано, что кристаллический продукт с т. пл. 74—77° отвечает смеси равных количеств этих транс-ангидридов. Таким образом, при гидрировании транс-ангидрида (IX) образуется смесь изомерных предельных

транс-ангидридов (XVII) и (XVIII) в соотношении примерно 1 : 2. Такое же соотношение изомеров получается и при гидрировании транс-кислоты (VII).

(VII) —(1) H_2, Pt; 2) CH_3COCl)→ ; (IX) —(H_2, Pt)→ ; 2:1 → (XVIII) т. пл. 122° и (XVII) т. пл. 96°

(XIX) т. пл. 164° ⇄ (XVIII) (H_2O ←; CH_3COCl →); (XVII) ⇄ (XVI) т. пл. 182° (H_2O →; CH_3COCl ←)

(XIX) ⇄ (XXI) (CH_2N_2 ↓; KOH ↑); (XVI) ⇄ (XX) (CH_2N_2 ↓; KOH ↑)

(XVIII), (XVII) —(210°)→ (XII); (XXI) —(CH_3ONa)→ (XVI)

Из изомерных транс-дикарбоновых кислот (XVI) и (XIX) при реакции с диазометаном получены соответствующие им изомерные транс-диэфиры (XX) и (XXI). Оказалось, что транс-диэфир (XXI) при кипячении с метилатом натрия с хорошим выходом превращается в транс-кислоту (XVI). Это же превращение легко осуществляется и при нагревании транс-дикарбоновой кислоты (XIX) с концентрированной соляной кислотой. В противоположность этому изомерные транс-ангидриды (XVII) и (XVIII) при простом нагревании до 210° в течение 30 мин. практически количественно изомеризуются в один и тот же цис-ангидрид (XII), соответствующий транс-4-метил-цис,цис-гексагидрофталевой кислоте (XIII).

Все полученные нами данные по взаимному превращению четырех изомерных 4-метилциклогексан-1,2-дикарбоновых кислот, при рассмотрении их на основе теории «экваториально-полюсного» расположения заместителей, дают возможность точно установить геометрическую конфигурацию указанных кислот. Все четыре изомерные 4-метилциклогексан-1,2-дикарбоновые кислоты могут быть представлены следующими моделями:

(XI) 1,2(e—p); 2,4(p—p); 1,4(e—p)

(XIII) 1,2(e—p); 2,4(p—e); 1,4(e—e)

(XIX) 1,2(e—e); 2,4(e—p); 1,4(e—p)

(XVI) 1,2(e—e); 2,4(e—e); 1,4(e—e)

Для двух изомерных цис-дикарбоновых кислот (XI) и (XIII) цис-конфигурация 1,2-карбоксильных групп (e—p) следует из метода их получения (диеновый синтез). На основании того, что более экваториальное рас-

положение заместителей должно отвечать более устойчивой форме, следует, что цис-дикарбоновая кислота (XIII) с т. пл. 178°, как более устойчивая, должна иметь 1,2-(е—р), 2,4-(р—е) и 1,4-(е—е) расположение заместителей и являться транс-4-метил-цис,цис-гексагидрофталевой кислотой. Изомерная ей цис-кислота (XI) имеет термодинамически менее выгодное расположение заместителей — 1,2 (е—р), 2,4 (р—р) и 1,4 (е—р) — и является цис-4-метил-цис, цис-гексагидрофталевой кислотой.

Диэкваториальное расположение транс-1,2-карбоксильных групп в транс-кислотах (XVI) и (XIX) следует из метода их получения (диеновый синтез с фумаровым эфиром) и легкости образования из них транс-ангидридов. Из всех четырех изомерных кислот наиболее устойчивой является транс-дикарбоновая кислота (XVI), в которую могут превращаться три остальные кислоты (XI), (XIII) и (XIX) в различных условиях (изомеризация с метилатом натрия или конц. соляной кислотой). Этот факт показывает, что данная транс-кислота является наиболее энергетически выгодной и должна иметь наибольшее число экваториально расположенных заместителей. Это отвечает тому, что транс-дикарбоновая кислота (XVI) должна иметь строение транс-4-метил-цис,транс-гексагидрофталевой кислоты с 1,2-(е—е), 2,4-(е—е) и 1,4-(е—е) расположением заместителей. В соответствии с этим изомерная ей транс-кислота (XIX) должна иметь строение цис-4-метил-цис,транс-гексагидрофталевой кислоты.

Известные многочисленные примеры термического превращения циклических транс-1,2-дикарбоновых кислот в соответствующие цис-кислоты [9] находят свое объяснение в возможности перехода их под влиянием тепла в энергетически менее выгодную систему расположения заместителей (более полюсную). Однако такое превращение, приводя к получению цис-изомера, должно давать наиболее устойчивую из возможных цис-конфигураций. Это и имеет место в изученном нами примере, так как из двух возможных цис-конфигураций при термической изомеризации транс-дикарбоновых кислот (XVI) и (XIX) получается в обоих случаях только одна цис-кислота (XIII), отвечающая энергетически более выгодному геометрическому расположению заместителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ангидрид транс-4-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (IX)

Смесь 2 г транс-кислоты (VII) [10] с т. пл. 165—166° и 20 мл хлористого ацетила кипятят до полного растворения (1,5—2 час). Кристаллический продукт, остающийся после отгонки хлористого ацетила, промыт на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 2). Получено 1,75 г вещества с т. пл. 141—143°. После двукратной кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 3) чистый транс-ангидрид (IX) имеет т. пл. 146—147°.

Найдено %: C 65,11; 65,24; H 6,14; 6,15
$C_9H_{10}O_3$. Вычислено %: C 65,04; H 6,06

При кипячении с водой транс-ангидрид (IX) количественно дает исходную транс-кислоту с т. пл. 165—166°.

Термическая изомеризация транс-ангидрида (IX)

1,2 г транс-ангидрида (IX) нагревают в атмосфере азота при 200—210° в течение 1 часа. Светлокоричневый расплав нацело затвердевает при охлаждении и имеет т. пл. 60—64°. После кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром получено 0,8 г кристаллического продукта с т. пл. 64—65°, не дающего депрессии с чистым цис-ангидридом (IV) [7].

Гидрирование цис-ангидрида (IV)

7,0 г цис-ангидрида (IV) [7] с т. пл. 64—65° гидрируется в растворе 50 мл абсолютного бензола над окисью платины. Поглотился 1 моль водорода (950 мл H_2 при 0° и 760 мм). Бензол отогнан в вакууме, остаток растворен в 20 мл петролейного эфира и оставлен на ночь при охлаждении льдом. Выделившийся кристаллический продукт промыт на фильтре холодной смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 5); получено 3,8 г кристаллов с т. пл. 33,5—35°. От маточника отогнаны растворители, а остаток растворен в петролейном эфире с добавлением небольшого количества эфира. При охлаждении твердой углекислотой из этого раствора выделено еще 0,7 г кристаллов с т. пл. 33—34,5°. Всего получено 4,5 г кристаллического предельного цис-ангидрида (X), который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 2) имеет постоянную т. пл. 35—36,5°.

Найдено %: C 64,19; 64,00; H 7,32; 7,10
$C_9H_{12}O_3$. Вычислено %: C 64,26; H 7,20

Жидкий остаток после выделения цис-ангидрида (X) омылен кипячением с 7 мл воды. Полученный при охлаждении кристаллический продукт после промывания на фильтре 10%-ным водным метанолом имеет т. пл. 140—160° (1,9 г). Дробной кристаллизацией из 50%-ного метанола выделено 1,0 г кристаллического вещества с т. пл. 174—177°. После перекристаллизации из 50%-ного метанола получено 0,85 г чистой дикарбоновой кислоты (XIII) с т. пл. 177—178° (с разложением). Описанная ранее Крейгом [8] транс-4-метил-цис,цис-гексагидрофталевая кислота имеет т. пл. 177—178°.

Цис-4-метил-цис,цис-гексагидрофталевая кислота (XI)

0,5 г цис-ангидрида (X) с т. пл. 35—36° кипятят с 2 мл воды до полного растворения. После охлаждения выделено 0,52 г кислоты с т. пл. 171—173°. Кристаллизация из воды дает чистую цис-дикарбоновую кислоту (XI) с т. пл. 172—173°, идентичную с описанной ранее [8] и дающую депрессию температуры плавления с цис-дикарбоновой кислотой (XIII).

Найдено %: C 58,24; 58,15; H 7,61; 7,63
$C_9H_{14}O_4$. Вычислено %: C 58,05; H 7,59

При кипячении цис-дикарбоновой кислоты (XI) с хлористым ацетилом количественно получается чистый исходный цис-ангидрид (X) с т. пл. 34—36°.

Термическая изомеризация ангидрида цис-4-метил-цис, цис-гексагидрофталевой кислоты (X)

3,8 цис-ангидрида (X) с т. пл. 35—36° нагревают в атмосфере азота при 200—210° в течение 1,5 часа, затем еще $^1/_2$ часа при 240—250° и медленно перегоняют в слабом вакууме при температуре бани 230—235°. Получено 2,4 г густой бесцветной жидкости (n_D^{20} 1,4795), которая при кипячении с водой дает 2,2 г кристаллической кислоты с т. пл. 173—175°. После кристаллизации из 50%-ного водного метанола получено 1,8 г чистой транс-4-метил-цис,цис-гексагидрофталевой кислоты (XIII) с т. пл. 177—178° (с разложением), идентичной с выделенной ранее.

Ангидрид транс-4-метил-цис,цис-гексагидрофталевой кислоты (XII)

Смесь 2,6 г дикарбоновой кислоты (XIII) с т. пл. 177—178° и 25 мл хлористого ацетила кипятят в течение 1 часа до полного растворения. После отгонки хлористого ацетила в вакууме жидкий продукт реакции, не закристаллизовывающийся при охлаждении и обработке растворителями, перегнан в вакууме. Получено 2,1 г цис-ангидрида (XII) в виде густой бесцветной жидкости с т. кип. 127—128° (4 мм) и n_D^{20} 1,4790.

Найдено %: C 64,55; 64,39; H 7,38; 7,33
$C_9H_{12}O_3$. Вычислено %: C 64,26; H 7,20

При кипячении с водой цис-ангидрид (XII) количественно дает исходную цис-дикарбоновую кислоту (XIII) с т. пл. 176—178° (с разложением).

Гидрирование цис-4-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (VI)

Раствор 5,4 г цис-кислоты (VI) [7] с т. пл. 154—155° в 50 мл абсолютного метанола гидрируется над окисью платины. После поглощения 1 моля водорода (640 мл H_2) метанол отогнан и получено 5,3 г кристаллического вещества с т. пл. 160—166°. Перекристаллизацией из 12 мл 50%-ного водного метанола выделено 3,8 г чистой дикарбоновой кислоты (XI) с т. пл. 172—173°, идентичной с полученной ранее. Упариванием маточного раствора досуха и двукратной кристаллизацией остатка из 50%-ного водного метанола выделено еще 0,8 г чистой дикарбоновой кислоты (XI) с т. пл. 172—173°. Путем дробной кристаллизации остатков из водного метанола удалось выделить ~50 мг кислоты с т. пл. 176—177°, идентичной с ранее полученной изомерной дикарбоновой кислотой (XIII).

Диметиловый эфир цис-4-метил-цис,цис-гексагидрофталевой кислоты (XIV)

К суспензии 5 г дикарбоновой кислоты (XI) с т. пл. 171—173° в 50 мл эфира прибавлен в небольшом избытке эфирный раствор диазометана. После отгонки эфира жидкий продукт реакции перегнан в вакууме и получено 5,1 г цис-диэфира (XIV) с т. кип. 110—110,5° (4 мм); n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 1,0782; найдено MR 54,11; вычислено MR 54,17.

Найдено %; C 61,46; 61,51; H 8,31; 8,33
$C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 61,66; H 8,47

При омылении цис-диэфира (XIV) 20%-ным водным раствором едкого кали получается исходная цис-дикарбоновая кислота (XI) с т. пл. 171—173°.

Диметиловый эфир транс-4-метил-цис,цис-гексагидрофталевой кислоты (XV)

Аналогично предыдущему из 3,6 г изомерной дикарбоновой кислоты (XIII) с т. пл. 176—178° после перегонки получено 3,6 г цис-диэфира (XV) с т. кип. 105—105,5° (3 мм); n_D^{20} 1,4572; d_4^{20} 1,0796; найдено MR 54,12; вычислено MR 54,17.

Найдено %: C 61,62; 61.71; H 8,55; 8,55
$C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 61,66; H 8,47

Омыление цис-диэфира (XV) 20%-ным раствором едкого кали дает с хорошим выходом исходную цис-дикарбоновую кислоту (XIII) с т. пл. 177—178°.

Транс-4-метил-цис,транс-гексагидрофталевая кислота (XVI)

а) В раствор 4,7 г натрия в 120 мл абсолютного метанола прибавляют 2,1 г цис-диэфира (XIV) и раствор кипятят в течение 15 час. Метанол отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 40 мл воды, фильтруют с углем и раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до густой кашицы. Осадок солей отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством метанола, растворяют в 10 мл воды и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Получено 1,5 г (83% от теорет). кристаллической кислоты с т. пл. 179—180°. После кристаллизации из

30%-ного водного метанола чистая транс-дикарбоновая кислота (XVI) имеет постоянную т. пл. 181—182°.

Найдено %: C 58,05; 58,09; H 7,83; 7,66
$C_9H_{14}O_4$. Вычислено %: C 58,05; H 7,58

б) Аналогичным методом из 2,8 г цис-диэфира (XV) после кипячения в течение 15 час. с раствором 6,2 г натрия в 160 мл абсолютного метанола выделено 1,8 г кристаллической кислоты с т. пл. 178—180°, которая после кристаллизации из 40%-ного метанола имеет т. пл. 180—181° и не дает депрессии с транс-дикарбоновой кислотой (XVI), полученной выше; дает депрессию с цис-кислотой (XIII) (160—164°).

Ангидрид транс-4-метил-цис,транс-гексагидрофталевой кислоты (XVII)

Смесь 1,0 г транс-дикарбоновой кислоты (XVI) с т. пл. 180—182° и 20 мл хлористого ацетила кипятят до полного растворения (1 час). Избыток хлористого ацетила отгоняют и жидкий остаток нагревают в вакууме при 80—85° в течение 20 мин. Кристаллический продукт, получающийся при обработке петролейным эфиром, промывают на фильтре холодной смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 5). Получено 0,65 г кристаллического вещества с т. пл. 88—90°. После кристаллизации из небольшого количества эфира транс-ангидрид (XVII) имеет постоянную т. пл. 96—97°.

Найдено %: C 64,29; 64,18; H 7,22; 7,25
$C_9H_{12}O_3$. Вычислено %: C 64,26; H 7,20

При кипячении транс-ангидрида (XVII) с водой количественно получается исходная транс-дикарбоновая кислота (XVI) с т. пл. 180—181°.

Гидрирование ангидрида транс-4-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (IX)

5,5 г транс-ангидрида (IX) в растворе 80 мл криоскопического бензола гидрируется над окисью платины. Поглотилось 800 мл водорода (при 20° и 745 мм). Остающийся после отгонки бензола жидкий продукт гидрирования постепенно закристаллизовывается при стоянии. Кристаллический продукт растворяют в небольшом количестве теплого бензола и нерастворившуюся часть (0,3 г с т. пл. 158—164°) отфильтровывают. Бензол отгоняют в вакууме, а кристаллический остаток промывают на фильтре в 50 мл абсолютного эфира. Получено 1,45 г не растворимого в эфире вещества с т. пл. 110—115°, из которого после двукратной кристаллизации из небольшого количества бензола с эфиром выделен чистый транс-ангидрид (XVIII) (1,2 г) с постоянной т. пл. 121,5—122,5°.

Найдено %: C 64,49; 64,28; H 7,41; 7,24
$C_9H_{12}O_3$. Вычислено %: C 64,26; H 7,20

Эфирный раствор, остающийся после выделения транс-ангидрида (XVIII), упарен досуха и получено 3,55 г кристаллического вещества с т. пл. 65—75°. Продукт обработан при нагревании 200 мл петролейного эфира, а нерастворившийся остаток отфильтрован. Получено 0,4 г вещества с т. пл. 90—140°, из которого после промывки на фильтре небольшим количеством эфира и кристаллизации из 40%-ного водного метанола выделено 0,15 г транс-дикарбоновой кислоты (XVI) с т. пл. 180—181°.

Из петролейно-эфирного раствора после упаривания до малого объема получено 2,15 г кристаллического вещества с т. пл. 72—75°. Полученный продукт легко растворим в эфире, и при кристаллизации из петролейного эфира выделяется в виде однородных по виду игольчатых кристаллов с растянутой т. пл. 73—77°. Путем кристаллизации выделить индивидуальных продуктов не удалось и 1,2 г этой кристаллической смеси омылены кипячением с 5 мл воды. Из полученной кристаллической смеси кислот (т. пл. 168—175°) после трехкратной кристаллизации из

40%-ного метанола выделено 0,5 г транс-дикарбоновой кислоты (XVI) с т. пл. 179—181°, не дающей депрессии с заведомым образцом.

Смесь равных количеств чистых транс-ангидридов (XVII) и (XVIII) после кристаллизации из петролейного эфира имеет т. пл. 74—77° и не дает депрессии с полученной нами выше смесью ангидридов.

Гидрирование транс-4-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (VII)

4,2 г транс-кислоты (VII) в растворе 40 мл метанола гидрируются над окисью платины; поглотился 1 моль водорода (515 мл). Остающаяся после отгонки метанола густая жидкость быстро затвердевает при прибавлении небольшого количества воды; получено 4,1 г смеси кислот с т. пл. 160—165°, разделить которую кристаллизацией не удалось. Смесь кислот была превращена в ангидриды кипячением с 40 мл хлористого ацетила в течение 2 час. После отгонки хлористого ацетила остаток обработан петролейным эфиром и получено 2,85 г кристаллической смеси ангидридов с т. пл. 73—90°. Обработкой этой смеси эфиром было выделено 0,8 г чистого транс-ангидрида (XVIII) с т. пл. 121—122° и 1,6 г неразделимой смеси транс-ангидридов (XVII) и (XVIII) с т. пл. 74—76°, омылением которой, с последующей трехкратной кристаллизацией из 40%-ного метанола, выделено 0,6 г чистой транс-дикарбоновой кислоты (XVI) с т. пл. 180—181°.

Цис-4-метил-цис,транс-гексагидрофталевая кислота (XIX)

Смесь 0,6 г транс-ангидрида (XVIII) с т. пл. 121—122° и 2,5 мл воды кипятят до полного растворения (5 мин.). Выделившийся при охлаждении кристаллический продукт отфильтрован и получено 0,65 г транс-дикарбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 161—162°, которая после кристаллизации из 20%-ного водного метанола имеет постоянную т. пл. 163—164°.

Найдено %: С 57,82; 57,83; Н 7,45; 7,59
$C_9H_{14}O_4$. Вычислено %: С 58,05; Н 7,58

При обработке дикарбоновой кислоты (XIX) избытком хлористого ацетила с хорошим выходом получается исходный транс-ангидрид (XVIII) с т. пл. 120—121°.

Диметиловый эфир транс-4-метил-цис,транс-гексагидрофталевой кислоты (XX)

Из 3 г транс-дикарбоновой кислоты (XVI) с т. пл. 181—182° при обработке избытком эфирного раствора диазометана и перегонке в вакууме получено 3,1 г транс-диэфира (XX) с т. кип. 110—110,5° (4 мм); n_D^{20} 1,4535; d_4^{20} 1,0660; найдено *MR* 54,38; вычислено *MR* 54,11.

Найдено %: С 61,59; 61,55; Н 8,65; 8,55
$C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,66; Н 8,47

При омылении транс-диэфира (XX) 20%-ным едким кали с хорошим выходом получается исходная транс-дикарбоновая кислота (XVI) с т. пл. 180—181°.

Диметиловый эфир цис-4-метил-цис,транс-гексагидрофталевой кислоты (XXI)

Аналогично предыдущему из 1,0 г транс-дикарбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 163—164° получено 1,05 г транс-диэфира (XXI) с т. кип. 111° (5 мм); n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 1,0800; найдено *MR* 54,03; вычислено *MR* 54,11.

Найдено %: С 61,38; 61,45; Н 8,52; 8,64
$C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,66; Н 8,47

Омыление транс-диэфира (XXI) 20%-ным раствором едкого кали дает исходную транс-кислоту (XIX) с т. пл. 162—164°.

Изомеризация транс-дикарбоновой кислоты (XIX) и ее диэфира (XXI)

а) Смесь 0,5 г транс-дикарбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 163—164° и 5 мл концентрированной соляной кислоты нагревают в стеклянной ампуле при 170—175° в течение 7 час. После отгонки соляной кислоты и перекристаллизации остатка из 40%-ного водного метанола получено 0,3 г кислоты с т. пл. 181—182°, идентичной транс-кислоте (XVI).

б) В раствор 1 г натрия в 30 мл абсолютного метанола прибавляют 0,4 г транс-диэфира (XXI) и раствор кипятят в течение 15 час. После отгонки метанола остаток растворяют в 10 мл воды и упаривают в фарфоровой чашке до густой кашицы. Осадок солей после фильтрования и промывания метанолом растворен в 2 мл воды и подкислен концентрированной соляной кислотой. Получено 0,3 г транс-кислоты (XVI) с т. пл. 180—181°, не дающей депрессии с заведомым образцом.

Термическая изомеризация транс-ангидридов (XVII) и (XVIII)

а) 0,5 г транс-ангидрида (XVII) с т. пл. 96—97° нагревают в атмосфере азота в слабом вакууме при 210—215° в течение 1 часа. Продукт реакции перегнан в вакууме при температуре бани 200—205° (n_D^{20} 1,4795) и омылен кипячением с 2 мл воды. Получено 0,4 г кристаллической кислоты с т. пл. 173—175°, которая после кристаллизации из 50%-ного водного метанола имеет т. пл. 177—178° и не дает депрессии с чистым образцом цис-дикарбоновой кислоты (XIII).

б) Аналогичным путем из 0,5 г транс-ангидрида (XVIII) с т. пл. 121—122° после нагревания и отгонки в вакууме получен жидкий продукт с n_D^{20} 1,4790, омыление которого дает кислоту (0,4 г) с т. пл. 175—176°. Кристаллизация из 50%-ного метанола дает чистую цис-дикарбоновую кислоту (XIII) с т. пл. 177—178°, идентичную с заведомым образцом.

ВЫВОДЫ

1. Гидрированием цис- и транс-4-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот (VI) и (VII) и их ангидридов (IV) и (IX) получены все четыре теоретически возможных изомера 4-метилгексагидрофталевой кислоты.

2. Изучены взаимные стереохимические превращения этих четырех изомеров под влиянием нагревания и изомеризующих средств, позволившие установить относительную устойчивость отдельных форм для цис- и транс-рядов.

3. На основании теории об «экваториально-полюсном» расположении заместителей рассмотрена геометрическая конфигурация всех четырех изомеров 4-метилгексагидрофталевой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Hassel, Acta chim. Scand. 1, 149, 929 (1947); R. Rasmussen, J. Chem. Phys. 11, 249 (1943).
2. C. Beckett, K. Pitzer, R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc. 69, 2488 (1947).
3. H. Smith, F. Byrne, J. Am. Chem. Soc. 72, 4406 (1950).
4. M. Kilpatrick, J. Morse, J. Am. Chem. Soc. 75, 1846 (1953).
5. K. Kozima, T. Yoshino, J. Am. Chem. Soc. 75, 166 (1953).
6. D. Barton, G. Schmeidler, J. Chem. Soc., 1948, 1197; D. Barton, Experientia 6, 316 (1950).
7. O. Diels, K. Alder, Ann. 470, 62 (1929).
8. D. Craig, J. Am. Chem. Soc. 72, 1678 (1950).
9. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 2, 289; И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 329.
10. А. Петров, Н. Сопов, Сборник статей по общей химии, т. 2, 1953, стр. 853.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

М. А. ПОПОВ, Н. И. ШУЙКИН

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ АМИНИРОВАНИИ СПИРТОВ

Каталитическое аминирование спиртов было предметом многочисленных исследований. Авторы этих работ ограничивались в большинстве случаев нахождением эффективных катализаторов и оптимальных условий получения аминов. Значительно реже внимание исследователей было направлено на выяснение вопроса о том, через какие промежуточные вещества проходит превращение спирта в амин. Между тем правильное решение этого вопроса ценно не только для теории катализа, но и позволяет делать выбор катализатора и условий работы по синтезу аминов.

Сабатье и Майль [1] на основании опытов аминирования спиртов на окиси тория считали, что сначала образуются неустойчивые алкилтораты, которые затем реагируют с аммиаком, давая первичные амины. Последние в свою очередь также действуют на алкилтораты, образуя вторичные амины. Таким же путем из вторичных аминов получаются третичные амины. Следовательно, по Сабатье, аминирование протекает в две стадии: сначала спирт реагирует с окисью металла, а затем образовавшееся эфироподобное соединение взаимодействует с аммиаком, выделяя воду и давая амин. На этом основании указанные авторы применяли окиси различных металлов в качестве катализаторов для аминирования спиртов.

Такие же представления высказываются в работах других исследователей, которые пользовались для аминирования спиртов окислами металлов, учитывая необходимость образования промежуточного соединения спирта с катализатором [2]. Шуйкин, Баландин и Плоткин в работе по аминированию этанола [3] высказали другое предположение, заключающееся в том, что превращение спирта в амин происходит путем перераспределения связей на поверхности активных центров катализатора, без образования промежуточных продуктов.

Швеглер и Адкинс [4], использовав представления Миньонака о взаимодействии альдегидов и кетонов с аммиаком, считают, что промежуточными продуктами аминирования спиртов являются альдегиды или кетоны, которые реагируют с аммиаком. Образующиеся имины восстанавливаются водородом, давая первичные амины. Таким же путем, в результате реакции первичных аминов с карбонильными соединениями, получаются вторичные амины, а из последних возникают третичные амины. Ввиду того что скорость протекающих реакций различна, в конденсате появляются карбонильные соединения. По этой схеме третичные спирты, не имея возможности превращаться ни в альдегиды, ни в кетоны, не могут давать аминов. Баум [5] считает, что при аминировании спиртов сначала получаются простые эфиры, которые затем реагируют с аммиаком, образуя первичные и вторичные амины. Образование третичных аминов по этой схеме невероятно. Поэтому автор полагает, что третичные амины возникают «обычным путем» из вторичных аминов и спиртов.

Мы поставили целью выяснить опытным путем, соответствуют ли действительности эти схемы реакций превращения спиртов в амины. Нами исследовано каталитическое аминирование спиртов, альдегидов, кетонов и простых эфиров. Для опытов были применены этанол, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, циклогексанол, этаналь, бутаналь, пропанон, бу-

танон и циклогексанон. Из простых эфиров в работе использованы диэтиловый, этил-н.бутиловый и диизоамиловый эфиры. Результаты аминирования бутанола-1, бутанола-2 и упомянутых кетонов взяты из наших предыдущих работ [6]. В качестве катализаторов были применены платинированный силикагель и активированный древесный уголь, которые обнаружили эффективное аминирующее действие [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Свойства взятых для исследования спиртов, альдегидов и простых эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства исходных веществ

Исходное вещество	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературные данные
Этанол	78	758	0,8792	1,3611	[8, 9, 10]
Пропанол-2	82	756	0,7855	1,3772	[8, 11]
Этаналь	21	758	0,7836	1,3320	[12]
Бутаналь	74	752	0,8166	1,3842	[13]
Диэтиловый эфир . . .	35	752	0,7134	1,3540	[14]
Этил-н.бутиловый эфир	92	752	0,7457	1,3770	[15]
Диизоамиловый эфир	171	754	0,7724	—	[16, 17]

В опытах пары исходных ораганических соединений вместе с аммиаком, а в случае аминирования альдегидов и кетонов также и с избытком водорода, поступали в каталитическую трубку, помещенную в электропечь. Количество катализатора в каждом опыте составляло 100 мл; приготовление катализаторов описано ранее [7]. Продолжительность каждого опыта один час.

В жидкой части катализата после просушивания определялось содержание первичного, вторичного и третичного аминов по способу Вебера и Вильсона [18], после предварительного удаления аммиака по методу Франсуа [19]. Однако применение только аналитического метода исследования сложного конденсата аминирования спиртов и карбонильных соединений недостаточно, так как при высокой температуре опытов могут образоваться и другие вещества основного характера. Поэтому в некоторых случаях производилось выделение аминов и их исследование. Из выделенных аминов приготовлялись хлорплатинаты, в которых определялось содержание платины.

Сведения об условиях проведения опытов и содержании аминов в конденсатах приведены в табл. 2 и 3.

Результаты элементарного анализа аминов, выделенных из конденсатов аминирования этанола, бутанола и кетонов, приведены в табл. 4. Температуры кипения и содержание платины в хлороплатинатах полученных аминов представлены в табл. 5.

При восстановительном аминировании этаналя на платинированном силикагеле и на активном угле были получены твердые конденсаты, которые при исследовании оказались альдегидаммиаком. Из 49 г конденсата восстановительного аминирования бутаналя на платинированном силикагеле амины были экстрагированы соляной кислотой, затем выделены едкой щелочью и после просушивания разогнаны; при этом были выделены:

Фр. I, т. кип. 75—77° (754 мм); 2,7 г
Фр. II, т. кип. 157—162° (754 мм); 2,8 г
Фр. III, т. кип. 210—220° (754 мм); 0,5 г

Таблица 2

Условия проведения опытов каталитического аминирования спиртов, карбонильных соединений и простых эфиров

Исходное вещество	Платиновый катализатор: температура опыта в °C	взято в г: органического вещества	взято в г: аммиака	получено конденсата в г	содержание азота аминов в %	Катализатор — активный уголь: температура опыта в °C	взято в г: органического вещества	взято в г: аммиака	получено конденсата в г	содержание азота аминов в %
Этанол	400	10,5	14,5	11,0	2,1	450	12,5	12,3	11,0	5,3
Пропанол-2	300	15,7	10,8	17,5	1,4	450	15,7	10,8	13,0	7,7
Бутанол-1	450	18,1	20,5	6,6	5,9	350	20,7	11,0	8,0	3,3
Бутанол-2	300	16,8	13,4	12,0	1,4	350	16,0	14,8	11,0	3,6
Циклогексанол	320	9,0	4,9	6,0	3,8	320	9,7	4,9	7,3	3,3
Этаналь	Не дает аминов					Не дает аминов				
Бутаналь	400	8,1	4,0	7,7	2,4	350	8,2	4,1	8,6	8,3
Пропанон	300	6,0	2,6	5,2	6,5	450	8,0	4,1	6,5	6,4
Бутанон	290	6,4	4,5	6,7	2,9	350	8,1	5,0	5,2	2,4
Циклогексанон	320	9,0	5,1	8,0	2,2	350	9,0	4,5	9,1	3,2
Диэтиловый эфир	400	16,4	12,4	10,0	0,45	450	14,9	10,7	8,0	0,9
Этил-н. бутиловый эфир	450	11,9	7,3	9,2	1,03	—	—	—	—	—
Диизоамиловый эфир	450	16,1	5,9	9,9	1.03	450	19,1	8,3	16,6	1,02

Таблица 3

Содержание аминов в конденсатах аминирования спиртов и соответствующих карбонильных соединений

Исходное вещество	Платиновый катализатор, содержание аминов в конденсате в %: первичного	вторичного	третичного	всего	Катализатор — активный уголь, содержание аминов в конденсате в %: первичного	вторичного	третичного	всего
Этанол	5,9	1,6	0,9	8,4	10,6	6,5	5,0	22,1
Пропанол-2	0,8	3,6	7,2	11,6	7,2	26,4	24,0	57,6
Бутанол-1	5,5	4,6	57,7	67,8	3,4	20,1	6,3	29,8
Бутанол-2	7,3	—	—	7,3	13,3	—	14,2	27,5
Циклогексанол	26,4	—	—	26,4	22,4	—	—	22,4
Этаналь	Не дает аминов				Не дает аминов			
Бутаналь	5,4	5,6	1,0	12,0	—	—	6,2	6,2
Пропанон	27,5	—	—	27,5	26,9	—	—	26,9
Бутанон	15,1	—	—	15,1	12,5	—	—	12,5
Циклогексанон	15,4	—	—	15,4	22,4	—	—	22,4

При элементарном анализе этих фракций найдено в %:

Фр. I : C 65,62; H 15,23; N 19,10
Фр. II : C 74,13; H 15,12; N 11,08
Фр. III : C 77,78; H 14,80: N 7,48

На основании полученных данных следует считать, что фракция I в основной массе состоит из монобутиламина, фракция II — из дибутиламина и фракция III — из трибутиламина.

Таблица 4

Результаты элементарного анализа выделенных аминов

Амин	Найдено в %			Вычислено в %		
	C	H	N	C	H	N
Этиламин	53,13	15,64	31,10	53,25	15,65	31,08
Диэтиламин	65,61	15,20	19,12	65,66	15,17	19,15
Триэтиламин	71,25	15,02	13,79	71,20	14,95	13,84
Бутиламин	65,59	15,43	19,10	65,66	15,17	19,15
Дибутиламин	74,17	14,95	11,09	74,32	14 82	10,83
Трибутиламин	77,75	14,71	7,62	77,74	14,69	7,55
Изопропиламин	60,83	15,40	23,47	60,94	15,35	23,71
2-Аминобутан	65,56	15,19	19,08	65,66	15,17	19,15
Циклогексиламин	72,52	13,28	14,14	72,65	13,22	14,12

Таблица 5

Температуры кипения и данные анализа хлороплатинатов выделенных аминов

Амин	Температура кипения аминов			Содержание платины в хлороплатинате в %	
	найдено	по литературным данным			
	в °C (p в мм рт. ст.)	в °C (p в мм рт. ст.)	литературная ссылка	найдено	вычислено
Диэтиламин	55—56 (756)	55—56 (767,8)	[20]	35,01	35,09
Триэтиламин	88—89 (756)	89—89,5 (736,5)	[21]	31,79	31,88
Бутиламин	76—77 (756)	77,8 (760,4)	[22]	35,11	35,09
Дибутиламин	159 (756)	159 (761)	[22]	29,25	29,21
Трибутиламин	215—216 (753)	216,5	[22]	25,10	25,01
Изопропиламин	33—35 (748)	33—34	[23]	36,81	36,96
2-Аминобутан	61—63 (750)	63 (760)	[24]	34,97	35,09
Циклогексиламин	133—135 (755)	133—134	[25]	32,11	32,09

Из 24 г конденсата восстановительного аминирования бутаналя над активным углем указанным выше путем было выделено:

Фр. I, т. кип. 85—214° (752 м); 0,2 г
Фр. II, т. кип. 214—219° (752 м); 1,5 г
Остаток 11,5 г

При элементарном анализе фракции II найдено в %: C 77,80; H 14,61; N 7,78.

На основании этих данных следует считать, что фракция II соответствует трибутиламину.

Результаты каталитического синтеза аминов, полученных из конденсатов аминирования циклогексанола [26] и взятых для опытов кетонов [6], описаны нами ранее. Было установлено, что при каталитическом аминировании алифатических спиртов образуются, кроме аминов, нитрилы, альдегиды, кетоны, предельные и непредельные углеводороды, водород и вода.

Катализаты аминирования простых эфиров не подвергались подробному исследованию ввиду малого содержания в них аминов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опытами аминирования спиртов установлено, что образование аминов происходит в значительных количествах в присутствии платинированного силикагеля или активного угля.

Однако невозможно представить, чтобы спирты могли давать промежуточные соединения с этими катализаторами. Следует считать, что представления Сабатье и Майля об образовании промежуточного соединения спирта с катализатором в процессе аминирования в данном случае не оправдываются.

Схема реакций аминирования спиртов, предложенная Баумом, нашими исследованиями также не подтверждается. Опыты показали, что простые эфиры дают гораздо меньшие выходы аминов, чем спирты. Это имеет место не только в случае примененных нами катализаторов. В своей диссертации Баум дает таблицы, в которых указано, что н.бутиловый спирт при 450° с аммиаком над окисью алюминия, при молярном отношении аммиака к спирту, равном трем, дает 39,5% аминов. Между тем н.дибутиловый эфир при 300° и при том же отношении аммиака к эфиру дает 32,8% аминов, а при 450° наступает уже полное разложение эфира с образованием олефина и воды. Недостаток этой схемы заключается еще в том, что она противоречит факту возникновения третичных аминов. В этом случае Бауму приходится просто отказываться от своей схемы и ссылаться на какой-то «обычный путь» образования третичных аминов.

Что касается схемы Миньонака для объяснения образования аминов из спиртов через промежуточную стадию карбонильных соединений, то для решения этого вопроса достаточно сравнить результаты наших работ по аминированию спиртов и соответствующих альдегидов и кетонов. Опыты показали, что имеется значительная разница как по общему выходу образовавшихся аминов, так и по количеству первичных, вторичных и третичных аминов. При этом можно отметить, что первичные спирты дают гораздо более высокие выходы аминов, чем соответствующие альдегиды, независимо от примененного катализатора. Это зависит от того, что в условиях опытов альдегиды и альдегидаммиаки подвергаются глубоким превращениям и осмолению. Вторичные спирты аминируются лучше, чем соответствующие кетоны, только в присутствии активного угля. На платинированном силикагеле эти спирты дают более низкие выходы аминов, чем кетоны. Лишь в одном случае, а именно при аминировании циклогексанола и циклогексанона на активном угле, были получены одинаковые выходы циклогексиламина. Следовательно, за редкими исключениями, нельзя считать альдегиды и кетоны промежуточными продуктами аминирования спиртов.

Результаты наших опытов дают основание утверждать, что процесс аминирования спиртов заключается в простом отщеплении элементов воды от спирта и аммиака на поверхности катализатора без образования промежуточных соединений. Тем же путем дегидратации из первичного амина образуется вторичный, а из последнего — третичный амин. Однако скорости совместной дегидратации спирта и аммиака или спирта и первичного или третичного аминов различны. Поэтому будут различны относительные количества образовавшихся аминов.

Дегидратация может идти и за счет только молекулы спирта. В таком случае возникают непредельные углеводороды. Известно, что особенно легко отщепляют воду третичные спирты. Поэтому они образуют преимущественно непредельные углеводороды, а не амины. Альдегиды и кетоны возникают в принятых условиях аминирования в результате дегидрогенизации спиртов. Из этих карбонильных соединений при взаимодействии их с аммиаком и водородом также могут образоваться амины, однако в незначительном количестве. В отдельных случаях, при аминировании некоторых вторичных спиртов, нет оснований отвергать этот путь об-

разования аминов. Это происходит тогда, когда образовавшийся кетон может подвергаться аминированию при температурах порядка 350° и выше.

ВЫВОДЫ

1. Представления о том, что спирты превращаются в амины через промежуточную стадию образования альдегидов, кетонов, простых эфиров или неустойчивых соединений спирта с катализатором, опытными данными не подтверждаются.

2. Амины образуются при каталитическом аминировании спиртов путем непосредственного выделения элементов воды из молекул спирта и аммиака или из спирта и амина при их столкновении на поверхности катализатора.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимиздат, Л., 1932.
2. Е. и К. Смоленские, Roczniki Chemji 1, 232 (1921); G. W. Dorrel, J. Chem. Soc. 127, 2399 (1925).
3. Н. И. Шуйкин, А. А. Баландин, З. И. Плоткин, ЖОХ 4, 1444 (1934).
4. E. D. Schwegler, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 61, 3499 (1939).
5. L. Baum, Über d. katalyt. Alkylierung v. Ammoniack, Цюрих, 1945.
6. М. А. Попов, ЖОХ 18, 1109 (1948); М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 2, 140; М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, О. Л. Барановская, там же 1953, № 1, 91.
7. М. А. Попов, ЖОХ 18, 438 (1948).
8. В. Лугинин, Ann. Chim. Phys. (7), 13, 330 (1898).
9. Д. И. Менделеев, Ann. Phys. 138, 230 (1896).
10. H. Jahn, Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 43, 301 (1891).
11. J. W. Brühl, Ann. 203, 1 (1880).
12. И. Хейльброн, Словарь орг. соединений, 1, 4, М., И. Л., 1949.
13. J. W. Brühl, Ann. 203, 18 (1880).
14. H. Loomis, Z. Phys. Chem. 32, 601 (1900).
15. A. Lieben, A. Rossi, Ann. 158, 168 (1871).
16. G. Schroter, W. Sonday, Ber. 41, 1922 (1908).
17. W. H. Perkin, J. pr. Chem. (2), 31, 513 (1885).
18. F. C. Weber, J. B. Wilson, J. Biol. Chem. 35, 385 (1918).
19. M. François, C. r. 144, 567, 857 (1907).
20. A. W. Hofmann, Ber. 22, 705 (1889).
21. J. W. Brühl, Ann. 200, 186 (1880).
22. A. Berg, Ann. Chim. Phys. (7), 3, 294 (1894).
23. Н. А. Меншуткин, ЖРХО 29, 453 (1897).
24. A. Mailhe, C. r. 141, 114 (1905).
25. Ю. К. Юрьев, И. К. Коробицына, Вестн. МГУ 3, 87 (1950).
26. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН 1950, № 4, 370.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 2

Н. И. ШУЙКИН и Е. А. ТИМОФЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КОНТАКТЕ С ПРИРОДНЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

СООБЩЕНИЕ 3. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТАНА, ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАНА, ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНА И ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТРОШКОВСКОЙ ГЛИНЫ

В нашем предыдущем сообщении [1] приведены результаты по исследованию поведения циклогексана, метилциклогексана и толуола в контакте с трошковским каолином. На примере двух цикланов показано, что чем выше молекулярный вес циклана, тем больше глубина его превращения. Установлено также, что в условиях катализа идущие одновременно с дегидрогенизацией цикланов реакции алкилирования их имеют преобладающее значение.

Целью настоящего исследования является изучение превращений двух представителей пятичленных цикланов—циклопентана и этилциклопентана, а также этилциклогексана и этилбензола. Полученные результаты в основном подтвердили закономерности, обнаруженные в предыдущем сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклопентан получался деполимеризацией димера циклопентадиена в установке непрерывного действия [2] и последующим гидрированием образующегося циклопентадиена в присутствии мелкодисперсного никеля на алюминии. Этилциклопентан был синтезирован, исходя из адипиновой кислоты через стадии циклопентанона, 1-этилциклопентанола-1 и 1-этилциклопентена-1. Этилциклогексан был получен каталитическим гидрированием этилбензола в присутствии никелевого катализатора под давленим водорода. Полученные таким образом углеводороды были перегнаны на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок; свойства их следующие:

	Т. кип. в °С (испр.)	n_D^{20}	d_4^{20}
Циклопентан	48,5—49,5	1,4070	0,7462
Этилциклопентан . .	103,2—103,4	1,4190	0,7664
Этилциклогексан . .	131,0	1,4335	0,7878
Этилбензол	136,0	1,4960	0,8670

Все опыты проводились в обычной аппаратуре проточного типа при 500° и атмосферном давлении с одной и той же порцией катализатора (объем 100 мл, вес 93,1 г, длина слоя 43,5 см, внутренний диаметр каталитической трубки 20 мм). Трошковская (сибирская) глина активировалась серной кислотой. Химический состав ее указан в одной из наших работ [3]. После опытов с каждым углеводородом катализатор регенерировался окислением воздухом при 500° в течение 4—5 час.

Превращения циклопентана

Циклопентан пропускался порциями по 25 мл (18,6 г) с объемной скоростью 0,15. Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства катализатов циклопентана

№ опыта	Выход катализата в %	Выход газа в л (НТД)	Свойства катализата				
			n_D^{20}	d_4^{20}	содержание сульфирующихся углеводородов в объемн. %	иодное число	содержание непредельных углеводородов в вес. %
1	91,0	1,20	1,4105	0,7473	2,5	8,3	2,3
2	94,0	1,00	1,4090				
3	94,5	0,75	1,4080				

Результаты, полученные при разгонке соединенного катализата из всех опытов (41,8 г) на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок, показаны в табл. 2.

Таблица 2

Свойства фракций соединенного катализата циклопентана

№ фракции	Пределы выкипания в °C (испр.)	Количество в г	Свойства катализата			
			n_D^{20}	d_4^{20}	иодное число	формолитовая реакция
I	32,5—49,3	3,7	1,3985	0,7390	22,4	Отриц.
II	49,3—50,6	35,0	1,4075	0,7470	Непред. и ароматич. отсутствуют	
Остаток		0,5	1,5150	—	Непред. следы	Положит.

Фракция I была обработана 82%-ной серной кислотой с целью удаления непредельных углеводородов. После промывания водой и просушивания хлористым кальцием эта фракция при перегонке над натрием перешла в интервале 34,2—49,0° (при 752 мм) и имела n_D^{20} 1,3960; d_4^{20} 0,7325 и анилиновую точку 21,2° (в запаянной ампуле). Судя по повышенной анилиновой точке (анилиновая точка циклопентана 18), можно полагать, что в этой фракции, кроме неизмененного циклопентана и непредельных углеводородов состава C_5, содержится н.пентан. Фракция II по своим свойствам почти не отличается от исходного циклопентана. В остатке содержатся ароматические углеводороды.

Таким образом, при катализе циклопентана в контакте с активированной трошковской глиной при 500° образуется небольшое количество н.пентана, ~2% непредельных и 1% ароматических углеводородов. Схематически контактно-каталитические превращения циклопентана в принятых условиях можно представить следующим образом:

C–C–C–C–C ← Качественно
~1% → Ароматические углеводороды
2% → Непредельные углеводороды состава C_5
7% → Газ + „кокс"

Глубина превращения циклопентана 10—12%.

Превращения этилциклопентана

Этилциклопентан вводился в контакт с активированной трошковской глиной с объемной скоростью 0,3. Всего было пропущено 400 мл углеводорода порциями по 50 мл (38,3 г) каждая. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства катализатов этилциклопентана

№ опыта	Выход катализата в вес. %	Выход газа в л (НТД)	Свойства катализата				
			n_D^{20}	d_4^{20}	содержание сульфирующихся углеводородов в объемн. %	иодное число	содержание непредельных углеводородов в вес. %
1	96,1	4,153	1,4280	—	22,0	—	—
2	95,0	4,831	1,4310	—	—	—	—
3	93,0	5,325	1,4280	0,7730	22,0	11,6	4,6
4	93,0	5,133	1,4320	—	—	—	—
5	94,0	5,286	1,4320	0,7746	25,0	12,0	4,7
6	92,0	5,066	1,4310	—	—	—	—
7	96,1	4,914	1,4296	0,7752	23,0	10,6	4,1
8	93,0	5,996	1,4325	—	—	—	—

Соединенный катализат от всех опытов обладал следующими свойствами: n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 0,7742; сульфирующихся 22,0%; иодное число 11,4, что соответствует содержанию 4,4% непредельных углеводородов.

Анализ газа

Непредельные углеводороды	4,4%
Водород	67,1%
Парафиновые углеводороды	28,5%

Для адсорбционного выделения ароматических и непредельных углеводородов было взято 193,0 г катализата. После адсорбции на силика-

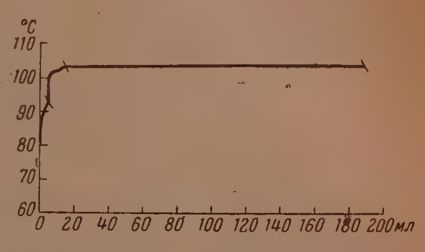
Таблица 4

Свойства фракций соединенного катализата этилциклопентана

№ фракции	Пределы выкипания в °С (исправл.)	Колич. в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число	Анилиновая точка в °С
	Из нафтено-парафиновой части					
I	68,2— 92,6	3,6	1,4035	0,7281	—	50,5
II	92,6—102,9	8,5	1,4160	0,7618	—	40,5
III	102,9—103,3	134,0	1,4186	0,7640	—	—
Остаток		0,3	1,4200	—	—	—
	Из ароматической части (с непредельными углеводородами)					
IV	57,9— 78,9	1,1	1,4130	0,7198	266,5	—
V	78,9—102,3	1,9	1,4300	0,7466	184,9	—
VI	102,3—115,0	22,9	1,4860	0,8523	23,7	—
VII	115,0—200,0	13,2	1,5240	0,9062	0,9	—
Остаток		0,4	1,5280	—	—	—

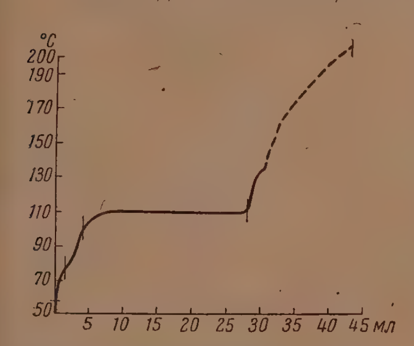
геле и разгонки ароматической (с непредельными) и нафтено-парафиновой частей катализата на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок были получены фракции, свойства которых представлены в табл. 4. Нафтено-парафиновая часть была полностью лишена ароматических (отрицательная формолитовая реакция) и непредельных углеводородов (проба Байера).

Кривые разгонки обеих частей катализата показаны на фиг. 1 и 2. Фракция I нафтено-парафиновой части катализата была подвергнута исчерпывающему дегидрогенизационному катализу. Коэффициент рефракции ее при этом повысился с 1,4035 до 1,4310. После удаления образовавшегося бензола фракция имела n_D^{20} 1,3850, d_4^{20} 0,6798 и анилиновую точку в 70°. Следовательно, во фракции I содержались циклогексан и, судя по свойствам деароматизированного катализата, изомерные гептаны. На основании несколько завышенной анилиновой точки (40,5°) фракции II (92,6 — 102,9°) по сравнению с анилиновой точкой чистого этилциклопентана (38,7°) можно предполагать, что в ней содержится некоторое количество гептанов. Фракция III (102,9 — 103,3°) представляет собой почти чистый исходный этилциклопентан.



Фиг. 1. Кривая разгонки нафтеново-парафиновой части катализата этилциклопентана

Выделенная из ароматической части катализата небольшая фракция IV имела иодное число 266,5 и состояла в основном из непредельных углеводородов. Не исключено, что в ней содержится также небольшое количество бензола. Во фракции V, судя по ее свойствам, пределам выкипания и высокому иодному числу, содержится значительное количество непредельных углеводородов состава C_7. На основании иодного числа этих углеводородов содержание непредельных углеводородов составляет ~70%. Остальная часть ее, повидимому, представлена бензолом. Свойства фракции VI показывают (см. также кривую разгонки), что она состоит в основной массе из толуола. На основании иодного числа этой фракции можно предполагать, что она содержит также ~10% непредельных углеводородов состава C_8. Фракция VII состоит из небольшого количества толуола и главным образом из ксилолов и высших гомологов бензола (см. кривую разгонки).



Фиг. 2. Кривая разгонки ароматической (с непредельными углеводородами) части катализата этилциклопентана

Таким образом, в результате контакта этилциклопентана с трошковской активированной глиной в принятых условиях получается 22% сульфирующихся, состоящих преимущественно из ароматических углеводородов, так как иодное число соединенного катализата составляет всего 11,4. Они представлены главным образом толуолом (9%), образующимся, несомненно, в результате изомеризации этилциклопентана в метилциклогексан с последующей его дегидрогенизацией. Бензола и его высших гомологов образуется ~7% в пересчете на исходный углеводород. В данном случае наблюдается также и расщепление пятичленного кольца с образованием ~1% н. гептана и его изомеров.

Наблюденные превращения этилциклопентана можно изобразить следующей схемой:

Глубина превращения 26—28%.

Превращения этилциклогексана

Этилциклогексан проводился над тем же катализатором после его регенерации порциями по 50 мл (39,4 г) с объемной скоростью 0,3. Всего было пропущено 450 мл (354,5 г) углеводорода. Свойства полученных катализатов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства катализатов этилциклогексана

№ опыта	Выход катализата в вес. %	Выход газа в л (НТД)	Свойства катализата: n_D^{20}	d_4^{20}	содержание сульфирующихся углеводородов в объемн. %	иодное число
1	80,5	6,758	1,4430	0,7906	30,0	0,7
2	84,9	7,280	1,4430	—	—	—
3	85,3	7,528	1,4460	0,7951	30,0	1,0
4	86,0	7,282	1,4425	—	—	—
5	86,0	7,368	1,4420	0,7908	27,0	0,9
6	85,9	7,565	1,4460	—	—	—
7	85,3	7,397	1,4450	0,7909	—	0,9
8	86,0	7,960	1,4450	—	—	—
9	86,0	7,538	1,4460	—	32,0	—

Соединенный катализат от всех опытов имел n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 0,7912; иодное число 0,9 и содержал 30,0 объемн.% сульфирующихся углеводородов.

Анализ газа

	Опыт 3	Опыт 8
Непредельные углеводороды . . .	12,3%	12,8%
Водород	58,1%	54,1%
Парафиновые углеводороды	29,6%	33,1%

Катализат в количестве 312,5 г был разделен на нафтено-парафиновую и ароматическую части адсорбцией на силикагеле. Нафтено-парафиновая часть катализата была полностью свободна от непредельных и ароматических углеводородов (отрицательные пробы Байера и формолитовая реакция). Кривые разгонок обеих частей катализата показаны на фиг. 3 и 4.

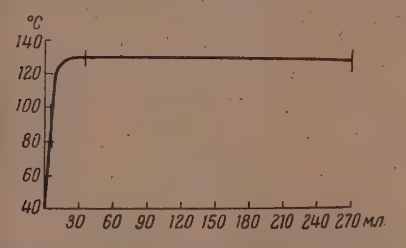
Свойства полученных при этом фракций представлены в табл. 6. Разгонка нафтено-парафиновой части катализата производилась на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок, а ароматической — на колонке в 20 теоретических тарелок.

Таблица 6

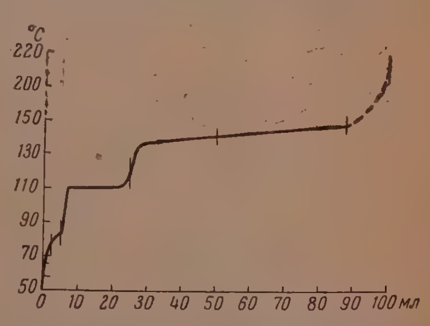
Свойства фракций катализата этилциклогексана

№ фракции	Пределы выкипания в °C (испр.)	Количество вещества в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число	Анилиновая точка
		Из нафтено-парафиновой части				
I	47,8— 81,8	4,2	1,3910	0,7018	—	70,8
II	81,8—130,1	25,3	1,4260	0,7755	—	46,8
III	130,1—131,0	185,0	1,4325	0,7865	—	44,0
Остаток		0,4	1,4395	—	—	—
		Из ароматической части				
IV	58,8— 78,3	1,7	1,4245	0,7731	62,1	—
V	78,3— 83,1	2,3	1,4500	—	54,0	—
VI	83,1—122,5	15,7	1,4910	0,8568	4,2	—
VII	122,5—140,0	21,5	1,4900	0,8596	0,0	—
VIII	140,0—147,0	32,5	1,4920	0,8660	7,3	—
IX	147,0—210,0	11,4	1,5061	0,8787	11,5	—
Остаток		0,5	1 5130	—	—	—

Фракция I, судя по свойствам, состоит из алканов. Исследование фракций II и III методом комбинационного рассеяния света показало, что они в основной массе состоят из неизмененного этилциклогексана. Однако свойства фракции II указывают на то, что она содержит также небольшое количество алканов.



Фиг. 3. Кривая разгонки нафтеново-парафиновой части катализата этилциклогексана



Фиг. 4. Кривая разгонки ароматической (с непредельными углеводородами) части катализата этилциклогексана

Состав фракций, полученных из ароматической части катализата, определялся методом комбинационного рассеяния света. Оказалось, что фракции IV и V состоят из смеси непредельных углеводородов и бензола. Фракция VI содержит значительное количество толуола и следы непредельных углеводородов. Фракции VII и VIII состоят из метаксилола (~60%), параксилола (~27%), ортоксилола (~6%) и некоторого количества этилбензола. В состав фракции IX входят высшие гомологи бензола, выкипающие в пределах 147—210°, с примесью непредельных.

Таким образом, основное направление превращений этилциклогексана в контакте с активированной трошковской глиной заключается в образовании ароматических углеводородов: толуола, изомерных ксилолов, этилбензола, а также высших гомологов бензола, выкипающих в пределах 147—210°; при этом образуется небольшое количество алканов.

Схематически контактно-каталитические превращения этилциклогексана в принятых условиях можно представить в следующем виде:

Предельные и непредельные углеводороды с числом углеродных атомов меньше 8 — 3—4%
Газ + „кокс" — 15%
Ароматические углеводороды, выкипающие в пределах 147—210° — 3%
C_2H_5 (этилбензол) — качественно
CH_3 (толуол) — 4%
CH_3, CH_3 (o-ксилол) — 1%
CH_3, CH_3 (м-ксилол) — 9%
CH_3, CH_3 (п-ксилол) — 5%

Глубина превращения 40—41%.

В табл. 7 приводятся значения глубины превращений изученных нами цикланов, а также выходы ароматических углеводородов, образующихся из цикланов при катализе.

Таблица 7

Превращения цикланов в контакте с активированной трошковской глиной

Углеводород	Глубина превращения исходн. углеводородов в вес. %	Количество ароматических углеводородов в % к исходному углеводороду
Циклопентан	10—12	1
Циклогексан	11—12	3
Этилциклопентан	26—28	17
Метилциклогексан	30—32	11
Этилциклогексан	40—41	22

Из табл. 7 видно, что глубина превращений циклана и количество образующихся ароматических углеводородов возрастает с увеличением молекулярного веса.

Контактно-каталитические превращения этилбензола

Этилбензол пропускался порциями по 50 мл (43,3 г) каждая. Свойства катализатов этилбензола показаны в табл. 8.

Анализ газа

Непредельные углеводороды	9,8%
Водород	82,8%
Парафиновые углеводороды	7,4%

Таблица 8

Свойства катализатов этилбензола

№ опыта	Выход катализата в вес. %	Выход газа в л (НТД)	Свойства катализата			
			n_D^{20}	d_4^{20}	содержание сульфирующихся углеводородов в объемн. %	иодное число
1	94,0	1,528	1,4977	0,8700	98,0	2,8
2	95,0	1,435	1,4975			

Кривая разгонки соединенного из обоих опытов катализата на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок представлена на фиг. 5. Для разгонки было взято 70,0 г катализата.

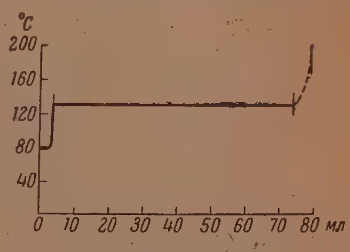
Выход выделенных при разгонке катализата фракций и их свойства приведены в табл. 9.

Таблица 9

Свойства фракций соединенного катализата этилбензола

№ фракции	Пределы выкипания в °С	Выход		Свойства фракций			
		в г	в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	проба Байера	иодное число
	78,1—83,1	3,0	4,3	1,4983	0,8756	Отрицат.	—
II	83,1—136,0	61,7	89,3	1,4960	0,8666	Отрицат.	—
III	136,0—200	4,0	5,7	1,5215	0,9030	Положит.	27,5
Остаток		0,4	0,6	1,5300	—	—	—

Из данных табл. 9 и кривой разгонки видно, что из этилбензола в принятых условиях образуется 4,3% бензола (фракция I) и 5,8% высших ароматических углеводородов с примесью небольшого количества непредельных углеводородов (фракция III). Фракция II в основной своей массе представляет собой исходный этилбензол с примесью незначительных количеств бензола. Таким образом, этилбензол, так же как и толуол, в процессе катализа обнаружил высокую устойчивость: 89% его осталось без изменения.



Фиг. 5. Кривая разгонки катализата этилбензола

Если бы реакция дигидрогенизации этилциклогексана проходила с большей скоростью, чем реакция синтеза из него новых алкилзамещенных циклогексана (преимущественно метильных производных), то основная масса катализата состояла бы из этилбензола. Фактически же этилбензол в катализате этилциклогексана обнаружен лишь качественно. Следовательно, в принятых условиях реакция синтеза новых алкилзамещенных циклогексана протекает быстрее реакции дегидрогенизации исходного этилциклогексана.

ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения циклопентана, этилциклопентана, этилциклогексана и этилбензола в контакте с активированной трошковской глиной при 500°.

2. Установлено, что глубина превращений цикланов растет с увеличением их молекулярного веса: в случае циклопентана она составляет 10—12%, у этилциклопентана 26—28%, у этилциклогексана 40—41%.

3. На основании сравнительного изучения поведения этилциклогексана и этилбензола высказано предположение о том, что в принятых условиях катализа реакции синтеза алкилзамещенных идут быстрее реакции дегидрогенизации исходного этилциклогексана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Тимофеева и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 6, 1075.
2. Н. Ф. Кононов, З. Я Лапшина, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 1, 112.
3. Н. И. Шуйкин и Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 6, 728.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

Б. М. МИХАЙЛОВ и А. Н. БЛОХИНА

ФОТОДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ ГОМОЛОГОВ АНИЗОЛА. ФОТОСИНТЕЗ СИНЭСТРОЛА

Гомологи бензола под влиянием солнечных лучей вступают в реакцию с кетонами, образуя два типа соединений — спирты и углеводороды. Так, при длительной инсоляции смеси толуола и бензофенона Чамиганом и Зильбером [1] был получен дибензил- и дифенилбензилкарбинол. Этилбензол [2] и бензофенон при облучении дают углеводород и спирт, а также бензпинакон. Строение углеводорода и спирта не было установлено, но, судя по составу ($C_{16}H_{18}$), углеводород представлял собой 1,4-дифенилбутан или 2,3-дифенилбутан. В аналогичные реакции вступают и другие гомологи бензола (*p*-пропилбензол и *p*-ксилол).

Нами было предпринято изучение фотохимических превращений гомологов анизола в присутствии ацетона под влиянием ультрафиолетовых лучей. Оказалось, что парагомологи анизола претерпевают в этих условиях фотодегидроконденсацию и дают метоксифенилированные производные жирных углеводородов.

Из *p*-метиланизола был получен *p,p*-диметоксидибензил (I). *p*-Этиланизол конденсируется, очевидно, своими α-углеродными атомами и дает 2,3-ди(*p*-метоксифенил)-бутан (II)

$$CH_3-O-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-O-CH_3 \qquad (I)$$

$$CH_3-O-C_6H_4-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C_6H_4-O-CH_3$$

Это следует из того, что в случае *p*-н.пропиланизола в конденсации принимают участие именно α-углеродные атомы и в результате получается диметиловый эфир 3,4-ди(*p*-метоксифенил)-гексана III)

$$CH_3O-C_6H_4-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-C_6H_4-O-CH_3, \qquad (III)$$

омылением которого легко может быть получен синэстрол (диэтилдигидростильбэстрол), представляющий собой синтетический женский половой гормон высокой активности.

При облучении смеси *p*-метиланизила и бензофенона, растворенных в ацетоне, были получены как *p, p*-диметоксидибензил, так и продукт конденсации *p*-метиланизола с бензофеноном — дифенил-*p*-метоксибензилкарбинол (IV)

$$CH_3O-C_6H_4-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-(C_6H_5)_2 \qquad (IV)$$

Из продуктов облучения *p*-этиланизола в аналогичных условиях удалось выделить спирт, имеющий, очевидно, строение дифенил-α-(*p*-метоксифенил)-этилкарбинола (V)

$$CH_3-O-\langle__\rangle-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=(C_2H_5)_2 \qquad (V)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. *p*-Метиланизол получался метилированием *p*-крезола и имел т. кип. 75—77° (22 мм) [3]; *p*-этиланизол (т. кип. 112° (46 мм)) готовился метилированием [3] *p*-этилфенола, полученного восстановлением [4] *p*-оксиацетофенона [5]. Для получения *p*-н.пропиланизола (т. кип. 211—212°) анизол конденсировался с хлорангидридом пропионовой кислоты [6] и затем полученный *p*-метоксипропиофенол восстанавливался по Клеменсену [7].

Все опыты проводились в кварцевых колбах, герметически закрытых корковыми пробками. Воздух из реакционных сосудов вытеснялся азотом. Источником ультрафиолетовой радиации служила кварцевая лампа ПРК-4. Реакционные сосуды помещались от лампы на расстояние 30 см.

***p,p*-Диметоксидибензил.** Смесь 30 мл *p*-метиланизола и 40 мл ацетона подвергалась облучению в течение 230 час. По отгонке ацетона и *p*-метиланизола получен маслянистый остаток (1,45 г), который частично закристаллизовался при обработке этанолом. Полученное вещество (0,09 г) после кристаллизации из этанола представляло собой удлиненные бесцветные пластинки с т. пл. 129—130°. *p,p*-Диметоксидибензил имеет т. пл. 128,5—130° [8].

Найдено %: C 79,60; H 7,62
$C_{16}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 79,29; H 7,49

2,3-Ди(*p*-метоксифенил)-бутан. Смесь 20 мл *p*-этиланизола и 35 мл ацетона облучалась 200 час. После отгонки ацетона при атмосферном давлении и *p*-этиланизола при 6 мм рт. ст. получен маслянистый остаток в количестве 1,56 г. Обработкой метанолом из него выделено кристаллическое вещество (0,08 г), которое после кристаллизации из того же растворителя имело т. пл. 136—136,5° и, по данным анализа, представляло собой 2,3-ди-(*p*-метоксифенил)-бутан.

Найдено %: C 79,83; H 8,31
$C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 79,95; H 8,20

Диметиловый эфир дигидродиэтилстильбэстрола (синэстрола). Смесь 20 мл *p*-метоксипропилбензола и 35 мл ацетона облучалась в течение 235 час. Затем ацетон отгонялся на водяной бане, а не вошедший в реакцию *p*-метоксипропилбензол — в вакууме. Маслянистый остаток в количестве 1,34 г растворялся в метаноле. Выкристаллизовалось 0,04 г вещества с т. пл. 124—130°. Перекристаллизованное из смеси ацетона с метанолом вещество представляло собой бесцветные пластинки (0,02 г) с т. пл. 144—145° и не давало депрессии температуры плавления с синтетическим диметиловым эфиром синэстрола (т. пл. 143,5—144° [9]).

Найдено %: C 80,67; H 8,70
$C_{20}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 80,48; H 8,79

Дифенил-*p*-метоксибензилкарбинол. Смесь 10 мл *p*-метиланизола, 15 г бензофенона и 15 мл ацетона облучалась в течение 240 час. По отгонке исходных веществ остаток в количестве 2 г, не перегнавшийся до 185° при 14 мм, был растворен в этаноле. Выкристаллизовалось 0,81 г

вещества с т. пл. 129—137°. После двукратной кристаллизации из того же растворителя полученное вещество представляло собой иглы, плавящиеся при 141—142,5°. По данным анализа оно является дифенил-*p*-метоксибензилкарбинолом.

Найдено % С: 82,94; Н 6,72
$C_{21}H_{20}O_2$. Вычислено % С: 82,85; Н 6,62

Основной маточный раствор упарен и остаток, растворенный в смеси бензола с н.гексаном (1 : 1), подвергался хроматографическому анализу на окиси алюминия (20 г). В первой фракции (150 мл) содержалось вещество, которое после кристаллизации из спирта имело т. пл. 129—130° и не давало депрессии температуры плавления с образцом *p*,*p*-диметоксидибензила. При элюировании второй фракции смесью бензола со спиртом (1 : 1) дополнительно было выделено 0,43 г дифенил-*p*-метоксибензилкарбинола с т. пл. 137—140° (из спирта).

Дифенил-α-(*p*-метоксифенил)-этилкарбинол. Смесь 10 мл *p*-этиланизола, 13 г бензофенона и 20 мл ацетона подвергалась облучению в течение 110 час. Остаток (5 г), получающийся после отгонки не вошедших в реакцию веществ, растворен в смеси бензола с н.гептаном (1 : 6) и подвергнут хроматографическому анализу на окиси алюминия. Элюирование велось сначала смесью тех же растворителей в том же соотношении. В первой фракции объемом в 250 мл содержалось кристаллическое вещество, которое, однако, не удалось полностью очистить. Затем элюирование продолжалось смесью бензола с гептаном в отношении 1:1. Выделенное при этом вещество подвергалось кристаллизации из этилового спирта; оно имело т. пл. 107—108° и по данным анализа представляло собой дифенил-α(*p*-метоксифенил)-этилкарбинол.

Найдено % С: 82,87; Н 6,92
$C_{22}H_{22}O_2$. Вычислено % С: 82,97; Н 6,96

ВЫВОДЫ

1. Под влиянием ультрафиолетовых лучей парагомологи анизола в присутствии ацетона претерпевают дегидроконденсацию с образованием *p*-анизильных производных алифатических углеводородов. Таким путем из *p*-пропиланизола получается, в частности, синэстрол.

2. При проведении реакции в присутствии бензофенона, наряду с продуктами дегидроконденсации, удается выделить дифениланизилалкилкарбинол, получающийся в результате конденсации парагомологов анизола и кетона.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ciamician, P. Silber, Ber. 45, 1536 (1910).
2. E. Paterno, G. Ghieffi, Gazz. chim. Ital. 39, II, 415 (1909).
3. H. Hodgson, J. Nixon, J. Chem. Soc. **1930**, 2166.
4. E. Clemmensen, Ber. 45, 53 (1914).
5. Синтезы органических препаратов, 2, 426.
6. A. Klages, Ber. 35, 2262 (1902).
7. B. Jonson, W. Hodge, J. Am. Chem. Soc. 35, 1014 (1913).
8. An. Sosa, Ann. Chim. 145 120 (1940).
9. A. Wilds, W. McCormack, J. org. Chem. 14, 45 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

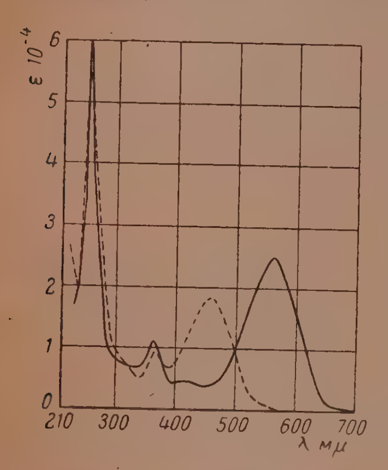
А. А. ХАРХАРОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ *

СООБЩЕНИЕ 3. СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ И ЦВЕТНОСТЬ АРИЛГИДРАЗОНОВ-9-АКРИДИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Дискуссия по вопросам химического строения вскрыла научную несостоятельность концепции резонанса и направила труды советских химиков по пути дальнейшего развития учения Бутлерова—Марковникова. Она показала большое значение разрабатываемой советскими исследователями электронной теории в органической химии как современной интерпретации учения о взаимном влиянии атомов и групп атомов.

Для экспериментальной проверки предположений, сделанных на основании электронной теории в применении к цветности органических соединений, мы воспользовались спектральными исследованиями арилгидразонов-9-акридилового альдегида [1]. Солянокислые соли арилгидразонов-9-акридилового альдегида ведут себя как типичные красители; они не только глубоко и интенсивно окрашены, но и способны окрашивать текстильные волокнистые материалы. Сильное углубление цветности при переходе от оснований гидразонов к их солям объясняется тем, что присоединение протона водорода к свободной паре электронов акридинового азота усиливает его электроноакцепторные свойства, а следовательно, резко изменяет и расположение всех энергетических уровней молекулы. Влияние $\overset{\diagdown}{\underset{+}{N}}H\overset{\diagup\!\!\diagup}{}$ -группы распространяется на всю молекулу. Повышение же основного энергетического уровня молекулы сопровождается углублением цвета, так как обычно энергетические уровни тем ближе лежат друг к другу, чем они выше. Переход электрона из основного состояния в возбужденное требует тем меньше энергии, чем выше лежит основное состояние молекулы. Сказанное можно проследить при сопоставлении цвета фенилгидразон-9-акридилового альдегида λ_{max} 465 мμ (фиг. 1):



Фиг. 1. Спектры поглощения фенилгидразон-9-акридилового альдегида: ——— в спиртово-солянокислом растворе; — — — в спиртовом растворе

N
CH=N—NH

Желтый

* Работа выполнена докторантом Института органической химии АН СССР.

цветом его солянокислой соли λ_{max} 562 mμ (фиг. 1):

Красно-фиолетовый

Еще более резко выявляется различие в положении максимумов главных полос поглощения у *p*-метоксифенилгидразон-9-акридилового альдегида (λ_{max} 470 mμ):

Желтовато-коричневый

и его соли (λ_{max} 610 mμ):

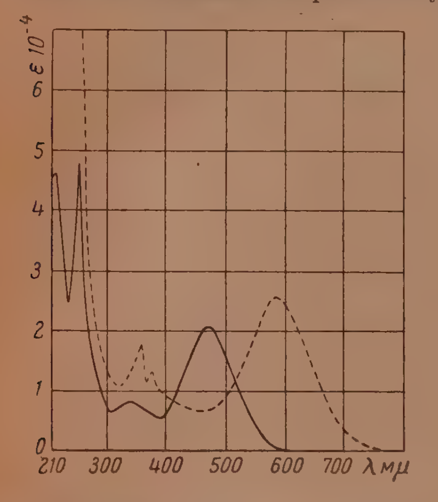
Зеленовато-синий

а также у оснований:

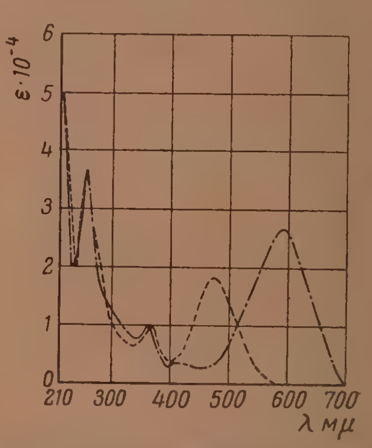
и солей нафтилгидразонов-9-акридилового альдегида (фиг. 2, 3):

Из рассмотрения электронного строения катиона фенилгидразон-9-акридилового альдегида:

мы предположили и экспериментально подтвердили, что введение электронодонорных заместителей, например ацетиламиногруппы в параположение к положительно заряженному азоту акридинового кольца, приводит к частичной нейтрализации этого заряда. Происходящее при этом



Фиг. 2. Спектры поглощения 1′-нафтилгидразон-9-акридилового альдегида: — — — в спиртово-соляном растворе; —— — в спиртовом растворе



Фиг. 3. Спектры поглощения 2′-нафтилгидразон-9-акридилового альдегида: —·— — в спиртово-солянокислом растворе; — — — в спиртовом растворе

ослабление электроноакцепторного действия азота сопровождается уменьшением смещения электронов от фенильного ядра к гетероциклу, что вызывает передвижение главного максимума поглощения в сторону коротких волн. Так, при переходе от хлоргидрата фенилгидразон-9-акридилового альдегида к хлоргидрату фенилгидразон-2-ацетиламино-9-акридилового альдегида:

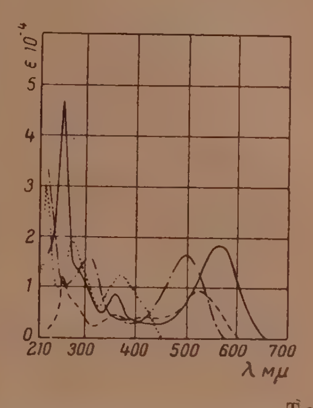
главный максимум смещается с 562 до 512 mμ (фиг. 4, табл. 1), а при переходе от хлоргидрата *p*-нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида:

к хлоргидрату *p*-нитрофенилгидразона 2-ацтиламино-9-акридилового альдегида:

$NHCOCH_3$

H—N⁺ Cl^- —CH=N—NH—⟨ ⟩—NO_2

с 522 до 375 mμ (фиг. 4, табл. 1).



Фиг. 4. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: —— — фенилгидразон - 9 - акридилового альдегида; — — — *p*-нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида; —·— — фенилгидразон - 2 - ацетиламино-9-акридилового альдегида; ···— *p*-нитрофенилгидразон-2 - ацетиламино-9-акридилового альдегида

Таблица 1

Максимумы полос поглощения спиртово-солянокислых растворов ацетиламино-производных фенилгидразон-9-акридилового альдегида

Наименование вещества	Формула	Максимумы полос поглощения в mμ		
		1	2	3
Хлоргидрат фенилгидразон-9-акридилового альдегида	H—N⁺ Cl^- —CH=N—NH—⟨ ⟩	254	364	562
Хлоргидрат фенилгидразон- 2 -ацетиламино- 9 - акридилового альдегида	$NHCOCH_3$; H—N⁺ Cl^- —CH=N—NH—⟨ ⟩		314	512
Хлоргидрат *p*-нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида	H—N⁺ Cl^- —CH=N—NH—⟨ ⟩—NO_2	256	364	522
Хлоргидрат *p*-нитрофенилгидразон-2-ацетиламино-9-акридилового альдегида	$NHCOCH_3$; H—N⁺ Cl^- —CH=N—NH—⟨ ⟩—NO_2		278	375
Хлоргидрат *p*-ацетиламинофенилгидразон-9-акридилового альдегида	H—N⁺ Cl^- —CH=N—NH—⟨ ⟩—$NHCOCH_3$	256	366	598

Таким образом, наши исследования показали, что утверждение хромофорной теории [2], которая считает, что введение ауксохромных групп приводит к углублению цвета, не всегда оправдывается. В рассмотренных случаях вступление ауксохромных групп не углубляет, а повышает цвет.

Далее, теория электронных смещений позволила нам предположить, что электронодонорные заместители в фенильном ядре содействуют положительно заряженному атому азота вызывать электронные смещения в системе в направлении от заместителя через фенильное ядро и —NH—-группу к азоту акридинового кольца:

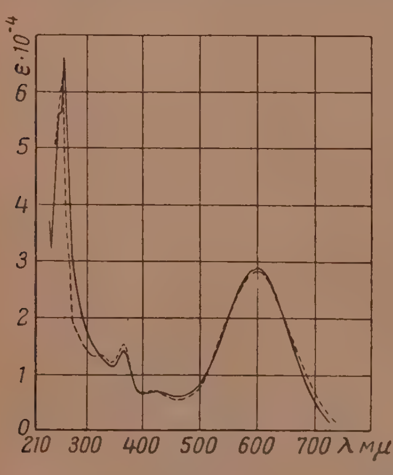
H—N(+) Cl⁻ … —CH=N—NH—C₆H₄—X

Следствием действия электронодорных заместителей является более сильное изменение электронных плотностей всех входящих в систему атомов по сравнению с плотностями, характерными для незамещенного фенилгидразон-9-акридилового альдегида, и углубление цвета.

Так, введение в последнее соединение той же ацетиламиногруппы (или бензоиламиногруппы), но уже не во второе место акридиновой молекулы, а в фенильное ядро, например в параположение к — NH — -группе при-

H—N(+) Cl⁻ … —CH=N—NH—C₆H₄—NH—CO—CH₃

водит не к повышению, а к углублению цвета (λ_{max}:598 мμ, фиг. 5, табл. 1). Отсюда видно, что один и тот же заместитель, в зависимости от места



Фиг. 5. Спектры поглощения спиртово-солянокислых растворов: — — — *p*-ацетиламино-фенилгидразон-9-акридилового альдегида: —— — *p*-бензоиламино-фенилгидразон-9-акридилового альдегида

его вступления в молекулу, может либо углублять, либо повышать цвет. Это свидетельствует о том, что выводы, сделанные на основе электронной теории, согласуются с опытом — практикой. Все сказанное относительно ауксохромов распространяется и на хромофоры.

Электроноакцепторные группы противодействуют стремлению положительно заряженного азота притягивать к себе электроны:

и тем самым уменьшают нарушение электронных плотностей атомов и повышают цвет.

В данном случае такие электроноакцепторные заместители, как NO_2, —COH, — $COCH_3$, которые принято считать типичными хромофорами, не углубляют, а повышают цвет. Например, главный максимум поглощения хлоргидрата *p*-нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида:

смещен в сторону коротких волн по сравнению с не содержащим нитрогруппы продуктом на 40 mμ (фиг. 4, табл. 1), а максимум хлоргидрата *p*-ацетилфенилгидразона того же альдегида:

сдвинут в том же направлении на 22 mμ (фиг. 4, табл. 1). Следовательно, не только ауксохромы, но и хромофоры могут, в зависимости от их положения в молекуле, как углублять, так и повышать цвет.

Эти явления, предсказанные теорией электронных смещений, не могут объяснить, а тем более предвидеть ни хромофорная [2], ни хиноидная [3,4], ни координационная [5—9] теории.

Следует указать на то, что хиноидная теория не может не только объяснить влияния заместителей, но и цветности самого фенил-гидразон-9-акридилового альдегида, поскольку его молекула не имеет хиноидного строения. Теория же координативной ненасыщенности Дильтея — Вицингера оказывается несостоятельной при рассмотрении влияния характера и расположения заместителей. Таким образом, приведенные примеры дают возможность судить о справедливости и большей силе предсказания теории электронных смещений по сравнению с доэлектронными (в том числе и хромофорной) теориями цветности.

Выше мы показали, а позднее проиллюстрируем на красителях, широко применяемых в практике, что хромофорная теория, в общем оправдавшаяся на значительном экспериментальном материале и принесшая огромную пользу химии и анилинокрасочной промышленности, в ряде случаев приходит в противоречие с практикой. Поэтому хромофорная теория нуждается в пересмотре на основе электронной теории, иными словами, она должна войти в уточненном виде в теорию электронных смещений в качестве составной части. То же можно сказать и относительно других теорий цветности. Согласующиеся с практикой положения и других теорий цветности должны быть учтены в современной электронной теории. Примененная нами для установления зависимости между цветом и строением органических соединений электронная теория развивается многими советскими исследователями [10—15].

Главнейшие свойства арилгидразонов-9-акридилового

Наименование соединения	R	Т. пл. в °C	Цвет сухих веществ		Цвет
			свободных	кислотных солей	в водно-спиртовом едком натре
Фенилгидразон-9-акридилового альдегида		215	кор—ж	ф—ч	ж
p-Ацетиламинофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-NHCOCH_3$	120	кор	з	кор
p-Метоксифенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-OCH_3$	182	т—кор	т—с	кор—ж
p-Формилфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-C(O)H$	138	кор	з	о
p-Ацетилфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-COCH_3$	201	кор	з	ж—кор
p-Нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$-NO_2$	252	ж	з	ж
1-Нафтилгидразон-9-акридилового альдегида		195	кор	к—ч	кор
2-Нафтилгидразон-9-акридилового альдегида		207	кор	к—ч	кор

Примечание. ж — желтый, з — зеленый, к — красный, кор — коричневый,

При помощи теории строения Бутлерова, дополненной электронной теорией, «мы,— как говорит Измаильский [12],— имеем возможность дать приближенное выражение действительного строения при помощи единой формулы, используя символы сопряжения». По выражению Измаильского, электронные формулы — формулы тонкого строения — являются второй ступенью приближения к объективной реальности. Этим и объясняются большие познавательные возможности электронной теории по сравнению со всеми существовавшими до нее теориями.

Таблица 2

альдегида N(C₁₃H₈)—CH=N—NH—R

растворов				Максимумы главной полосы поглощения в мμ				Цвет окраски шелка
в спирте	в спиртовом едком натре	в конц. серн. кислоте	в ледяной уксусной кислоте	в спирте	в 0,2N спиртовой соляной кислоте	в ледяной уксусной кислоте	в спиртовом едком натре	
ж	ж—з	кор—ж	ф—к	460	562	560	640	к—ф
кор	кор	к—ф	с	—	599	600	—	с
кор—ж	сер—з	ж—кор	з—с	470	610	610	—	з—с
о	з—с	ж—к	к—ф	—	539	540	—	ф—к
ж—кор	з—с	к	ф—к	—	540	540	—	ф—к
ж	с	о	к	444	522	520	630	с—к
ж	кор—ж	кор	с	467	595	595	—	с—
ж	з	кор	с	470	592	590	—	с

о — оранжевый, ф — фиолетовый, т — темный, с — синий, ч — черный.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение арилгидразонов-9-акридилового альдегида производилось по ранее описанному нами способу [1, 15—19]; их главнейшие свойства приведены в табл. 2. Все спектральные исследования проводились на фотоэлектрическом спектрофотометре типа СФ-1. Вещества перед измерениями тщательно очищались и их чистота проверялась анализом (табл. 3).

Таблица 3

Анализ арилгидразонов-9-акридилового альдегида

Наименование соединения	Элементарный состав	Молекулярный вес	Количество азота в %	
			найдено	вычислено
Фенилгидразон-9-акридилового альдегида	$C_{20}H_{15}N_3$	297	14,36	14,14
p-Ацетиламинофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$C_{22}H_{18}N_4O$	354	15,54	15,82
p-Метоксифенилгидразон-9-акридилового альдегида	$C_{21}H_{17}N_3O$	327	12,96	12,84
p-Формилфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$C_{21}H_{15}N_3O$	325	13,25	12,96
p-Ацетилфенилгидразон-9-акридилового альдегида	$C_{22}H_{17}N_3O$	339	12,55	12,39
p-Нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида	$C_{20}H_{14}N_3O_2$	324	16,34	16,37
1′-Нафтилгидразон-9-акридилового альдегида	$C_{24}H_{17}N_3$	347	12,65	12,10
2′-Нафтилгидразон-9-акридилового альдегида	$C_{24}H_{17}N_3$	347	12,29	12,10

ВЫВОДЫ

1. На основе электронной теории предсказано и доказано на опыте, что один и тот же заместитель, в зависимости от места его вступления в молекулу, может либо углублять, либо повышать цвет.

2. Приведены примеры, дающие возможность судить о справедливости и большей силе предсказаний электронной теории по сравнению с доэлектронными теориями цветности.

3. Подчеркнуто, что электронная теория не исключает, а уточняет и объединяет в себе старые доэлектронные теории цветности.

4. Впервые описаны свойства пяти арилгидразонов-9-акридилового альдегида.

Ленинградский текстильный институт
им. С. М. Кирова

Поступило
22. IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 1, 117.
2. O. N. Witt, Ber. 21, 325 (1888); Ber. 9, 522 (1876).
3. H. Armstrong, Proc. Chem. Soc. 27 (1882); 101, 189, 195, (1892); 101 (1902).
4. R. Nietzki, Organ. Farbstoffe, 1888.
5. W. Dilthey, Ber. 53, 261 (1920); 55, 1275 (1922).
6. W. Dilthey, J. pr. Chem. 109, 2, 273 (1925).
7. R. Wizinger, Z. ang. Chem. 40, 403, 675, 937 (1927); 39, 564 (1926).
8. R. Wizinger, Ber. 60, 1377 (1927).
9. Р. Вицингер, Органические красители, ОНТИ, Химтеоретиздат, Л., 1936, 14.
10. А. А. Хархаров, Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, 1939, стр. 157.
11. А. А. Хархаров, Вестник Ленинградского университета 11, 167 (1953).
12. В. А. Измаильский, Стенографический отчет совещания по теории химического строения, Изд. АН СССР, 1952, стр. 144.
13. А. И. Киприанов, Е. С. Тимошенко, Укр. хим. ж. 18, 347 (1952).
14. А. И. Киприанов и И. Н. Жмурова, Усп. хим. 22, № 10, 1246 (1953).
15. И. И. Левкоев, Стенографический отчет совещания по теории химического строения, Изд. АН СССР, 1952, стр. 278.
16. А. А. Хархаров, ЖОХ 23, 1175 (1953).
17. А. Е. Порай-Кошиц и А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН 1944, № 1, 39.
18. А. Е. Порай-Кошиц и А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН 1944, № 2—3, 143.
19. А. Е. Порай-Кошиц и А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН 1944, № 4, 24.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

С. Н. УШАКОВ и Т. А. КОНОНОВА

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Полимеры сложных виниловых эфиров имеют большое значение в современной технике. Между тем сведения об их физико-механических свойствах, имеющиеся в литературе, крайне ограниченны. Наибольшее число приводимых данных относится к поливинилацетату, в основном, находящемуся в полной степени замещения. Между тем, наряду с поливинилацетатом, получаемым прямой полимеризацией соответствующего мономера, играют большую роль и частично замещенные продукты, которые могут рассматриваться как сополимеры винилового спирта с винилацетатом. Свойства таких частично гидролизованных поливинилацетатов, а также физико-механические свойства полимеров сложных виниловых эфиров других кислот, кроме уксусной, остаются до сих пор практически не освещенными.

В задачу нашего исследования входила характеристика основных физико-механических свойств важнейших полимеров сложных виниловых эфиров: поливинилформиата, поливинилацетата, поливинилпропионата, поливинилбутирата и поливинилизобутирата различных степеней замещения. В качестве основных физических показателей, характеризующих фундаментальные свойства полимеров, нами были выбраны: а) температура стеклования (Тс) и б) разрывное сопротивление, модуль упругости и удлинение в двух состояниях: в стеклообразном — при температуре на 40° ниже Тс и в высокоэластическом — при температуре на 10° выше Тс. Как известно, эти показатели являются основными и важнейшими для характеристики свойств полимеров. Температура стеклования Тс практически не зависит от длины цепей, так как она связана лишь с движением отдельных звеньев цепи. Механическая прочность полимеров до значения степени полимеризации 40—80 незначительна, а при дальнейшем ее повышении начинает увеличиваться, приблизительно пропорционально длине цепи, до степени полимеризации ~250, затем кривая зависимости загибается и при степени полимеризации ~600 дальнейшее увеличение длины цепей практически не отражается на свойствах полимера. Степень полимеризации сложных виниловых эфиров в обычно получаемых полимерах часто лежит ниже 600. В связи с этим сравнимые результаты при определении механических свойств могут быть получены при испытании полимеров, обладающих (примерно) равной средней длиной макромолекул и степенью их дисперсности по длине. Такие полимеры были получены нами путем осторожной эфиризации поливинилового спирта в мягких условиях течения реакции [1].

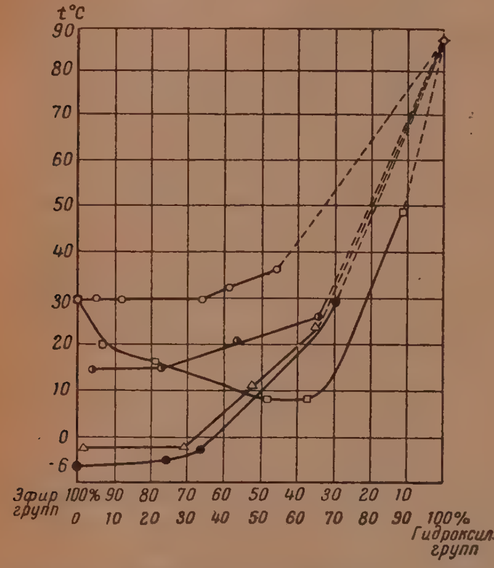
Для получения поливинилформиата высокой степени замещения был применен метод повторной эфиризации муравьиной кислотой [2]. Частично формилированные поливиниловые спирты получались эфиризацией водной муравьиной кислотой различной концентрации. Ацетаты, пропионаты, бутираты и изобутираты поливинилового спирта получались путем воздействия на последний ангидридов соответствующих кислот в среде пиридина. Неполностью эфиризованные поливиниловые спирты полу-

чались при частичном гидролизе или щелочном алкоголизе полных эфиров.

Отсутствие существенной деструкции цепей при операциях эфиризации поливинилового спирта и частичного омыления поливиниловых эфиров в примененных нами условиях контролировалось сравнением характеристической вязкости исходного поливинилового спирта и поливинилового спирта, регенерированного путем полного гидролиза полученного из него эфира. В наших экспериментах характеристические вязкости для всех полученных таким путем образцов поливинилового спирта лежали в пределах $[\eta] = 0{,}72—0{,}78$ при $[\eta]$ для исходного поливинилового спирта, равной 0,74. При этом следует иметь в виду, что приведенные показатели характеристической вязкости относятся к продуктам, подвергнутым двукратной обработке — эфиризации поливинилового спирта и гидролизу полученного эфира; тогда как сравниваемые в нашей работе эфиры получались после одной операции (эфиризации) из поливинилового спирта одного образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения физико-механических свойств сложных эфиров поливинилового спирта, как указывалось, нами были использованы образцы поливинилформиата, поливинилацетата, поливинилпропионата, поливинилбутирата и поливинилизобутирата различных степеней замещения.



Фиг. 1. ◇ — поливиниловый спирт; □ — муравьиный эфир; ○ — уксусный эфир; △ — пропионовый эфир; ● — н.масляный эфир; ◑ — изо-масляный эфир

Определение температуры стеклования. Определение проводилось двумя методами. В качестве основного метода исследования применялся дилатометрический метод, дающий наиболее точные результаты. Некоторые образцы дополнительно исследовались на приборе Марея.

Полимеры для определения температуры стеклования прессовались в виде дисков высотой 3—4 мм и диаметром 1 см и затем разрезались на 2 полудиска. Прессование производилось при температуре на 40—50° выше предполагаемой температуры стеклования при давлении 50—60 кг/см², с выдержкой в течение 10 мин. После определения, таким образом, производилось уточнение температуры прессования образца. Дилатометр с полимером, залитым ртутью, помещался в баню с температурой на 10—20° ниже ожидаемой температуры стеклования и выдерживался там некоторое время. Затем температура поднималась со скоростью 2° в 10 мин. и при этом отмечался уровень ртути в капилляре. По наблюденным данным строилась зависимость уровня ртути V в капилляре от температуры t. Температура, при которой наблюдается перелом на прямой, выражающей зависимость V от t, считается температурой стеклования. Повторные определения всегда давали близкое совпадение результатов.

Итоговые результаты определения температур стеклования для эфиров поливинилового спирта различных степеней замещения приведены в табл. 1 и представлены на фиг. 1.

В отдельных случаях нами, наряду с дилатометрическим методом, применялось определение Тс на приборе Марея. Описание прибора и методика работы даны в книге Рейха и Файнберг [3]. Этот прибор был сконструирован для определения Тс каучуков. Мы с успехом применили его для определения температуры стеклования пластиков. Испытуемый на приборе образец представлял собой прессованный цилиндр диаметром 0,5 см и высотой 0,6 — 0,7 см. Результаты проведенных испытаний сведены в табл. 2.

Таблица 1

Зависимость температуры стеклования* эфиров поливинилового спирта от содержания в них эфирных групп

Поливинилформиат		Поливинилацетат		Поливинилпропионат		н. Масляный эфир полив. спирта		Изомасляный эфир поливинил. спирта	
содержание эфирных групп в мол. %	Тс	содержание эфирных групп в мол. %	Тс	содержание эфирных групп в мол. %	Тс	содержание эфирных групп в мол. %	Тс	содержание эфирных групп в мол. %	Тс
100**	30	100***	30	98,5	—2	100,0	—6	96,7	15
99,2	30	96,5	30	72,6	—2	76,0	—4	77,0	15
93,6	20	66	30	53,4	11	67,0	—1	56,0	22
78,0	17	58,5	33	34,7	23	30,0	30	34,7	25
48,0	9	45,5	35						
36,3	9								
10,0	49								

* Температура стеклования определена в дилатометре.

** Поливинилформиат, полученный полимеризацией винилформиата.

*** Поливинилацетат, полученный реацетилированием поливинилового спирта.

Таблица 2

Зависимость температуры стеклования* эфиров поливинилового спирта от содержания в них эфирных групп

Поливинилформиаты		Поливинилацетаты	
содержание эфирных групп в мол. %	Тс	содержание эфирных групп в мол. %	Тс
99,8	28	100	30
78,0	19	88	30
36,0	7	70	28

* Температура стеклования определена на приборе Марея.

Получение пленок. Испытания механических свойств эфиров поливинилового спирта проводились на пленках. Пленки отливались из 5—10%-ного раствора в случае поливинилового спирта на стекле, а во всех остальных случаях—на поверхность ртути. В зависимости от степени эфиризации и природы эфирных групп подбирался специальный состав растворителя (табл. 3). В случае поливинилформиатов часть эфирных групп в процессе получения пленок омылялась за счет влаги воздуха и воды, содержащейся в некоторых растворяющих смесях (табл. 4).

Таблица 3

Растворители, применяемые при отливке пленок

Поливинилацетат		Поливинилпропионат		н. Масляный эфир поливинил. спирта		Изомасляннып эфир поливинил. спирта	
содержание эфирных групп в мол. %	растворитель	содержание эфирных групп в мол. %	растворитель	содержание эфирных групп в мол. %	растворитель	содержание эфирных групп в мол. %	растворитель
100,0	Ацетон	98,5	Этиловый спирт	100,0	Этиловый спирт	96,7	Этиловый спирт
70,8	Ацетон	72,6	30%-ный водный этиловый спирт	76,4	Этиловый спирт	77,0	Этиловый спирт
66,0	90%-ный водный ацетон	53,4	17%-ный водный этиловый спирт	67,0	80%-ный водный этиловый спирт	56,0	80%-ный водный этиловый спирт
58,5	50%-ный водный ацетон	34,7	25%-ный водный этиловый спирт	35,4	50%-ный водный этиловый спирт	34,7	60%-ный этиловый спирт
45,5	66%-ный водный ацетон						

Для получения пленок, в которых отсутствовали бы напряжения, рекомендуется [4], чтобы пленки формировались в атмосфере, насыщенной парами растворителя. Особенно большие напряжения возникают в пленках при отливке их из растворов, содержащих нерастворитель, улетучивающийся медленнее растворителя.

Таблица 4

Степень омыления и содержание формиатных групп в пленках поливинилформиатов после их сушки

Содержание эфирных групп до отливки пленки в мол.%	Растворитель	Содержание эфирных групп в пленке в мол.%	Количество омылившихся эфирных групп в мол.%
96,6	Ацетон	88,0	8,6
78,0	Ацетон	69,0	9,0
68,7	75%-ный водный ацетон	60,0	8,7
48,0	80%-ный водный пиридин	28,0	20,0
36,3	50%-ный водный ацетон	18,3	13,0

В нашей работе таким нерастворителем была вода. При отливке пленок описанным выше способом, после удаления некоторой части растворителя, обычно наступала коагуляция. Поэтому ванночка со ртутью и залитым раствором полимера помещалась в эксикатор с хлористым кальцием. В этих условиях удаление воды из раствора происходило достаточ-

но быстро и раствор не коагулировал. Пленки н.масляного эфира поливинилового спирта с содержанием эфирных групп не выше 67 мол. % были очень эластичными; при их отливе на поверхность ртути вначале накладывалась металлическая рамка; с этой рамкой пленка снималась со ртути и сушилась в вакууме и только после сушки срезалась с рамки. Снятые со ртути пленки сушились в вакууме до постоянного веса в условиях, аналогичных первоначальной сушке этих полимеров. После сушки все пленки хранились в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием.

Прибор для испытания пленок. Пленки испытывались на видоизмененном приборе для определения морозостойкости резины [5]. Результаты испытания пленок сведены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-механические свойства сложных эфиров поливинилового спирта

Наименование эфиров	Содержание эфирн. групп в мол. %	Температура испытания в °C	Прочность на разрыв p в кг/см²	Модуль эластичн. E в кг/см²	Разрывное удлинение в %	Температура испытания в °C	Прочность на разрыв p в кг/см²	Модуль упругости E в кг/см²	Тс, определен. дилатометрич.
Поливинилформиат	100	40	63	2	2 100	—10	400	7 000	30
	88	28	76	2	1 550	—20	620	7 500	18
	69	23	72	4	1 170	—27	610	7 600	13
	60	21	28	2	1 000	—30	670	9 000	11
	23	38	162	6	1 940	—12	700	10 800	28
	18	43	164	7,2	1 460	—7	700	11 000	33
Поливинилацетат	100	40	47	1,0	1 900	—10	330	5 500	
	96,5	40	60	6,0	1 000	—10	400	4 000	
	58,5	43	70	3,3	1 500	—7	300	4 000	
	45,5	45	210	5,0	1 480	—5	500	6 000	
Поливинилпропионат	98,5	8	104	10	600	—42	300	4 000	
	72,6	8	240	17	700	—42	380	4 000	
	53,4	21	263	12	1 000	—29	460	4 700	
	34,7	33	287	23	800	—17	420	8 000	
н. Масляный эфир поливинилового спирта	76	6	80	6	750	—44	180	2 000	
	67	9	170	17	640	—39	300	5 000	
	30	40	400	20	700	—17	700	8 400	
Изомасляный эфир поливинилового спирта	96,7	25	81	4,4	1 000	—25	300	5 000	
	77,0	25	88	4,3	910	—25	340	4 000	
	56,0	31	114	5,0	1 000	—19	350	3 000	
	34,7	35	300	10,0	800	—15	660	9 000	
Поливиниловый спирт		95	1000	200	1 500	+45	700	5 000	

На основании приведенных результатов опытов можно придти к следующим заключениям. Как и следовало ожидать, Тс не зависит от методов получения полиэфира. Для поливинилацетата и поливинилового спирта, по литературным данным, температуры стеклования соответственно равны 28° и 85° [6], а по нашим определениям 30 и 85°. Для других исследованных нами полимеров значения их Тс в литературе не приводятся. Неожиданное совпадение температур стеклования поливинилацетата и поливинилформиата, а также необычный ход изменения Тс поливинилформиатов с изменением содержания формиатных групп в полимерах, побудили нас проверить значение Тс для этих полимеров также на приборе Марея.

На приборе Марея за Тс принимается температура, при которой появляется высокоэластическая деформация. Поскольку испытания производятся при небольшом (практически нулевом) напряжении в образце, то Тс, определенные в дилатометре и на приборе Марея, должны совпадать.

Таблица 6

Сравнение температур стеклования, определенных двумя методами

Поливинилформиат			Поливинилацетат		
содержание эфирных групп в мол. %	температура стеклования		содержание эфирных групп в мол. %	температура стеклования	
	на приборе Марея	в дилатометре		на приборе Марея	в дилатометре
99,8	28	30	100	30	30
78,0	19	17	88	30	30
36,0	7	9	70	28	30

Из табл. 6 видно, что при наших испытаниях полимеров Тс, определенные этими двумя методами, достаточно хорошо совпадают.

Температура стеклования полных эфиров поливинилового спирта и н.жирных кислот (исключая поливинилформиат) уменьшается по мере увеличения углеводородной части в кислоте. Следует отметить, что между поливинилацетатом и поливинилпропионатом разница в значении Тс значительно больше (32°), чем между поливинилпропионатом и н. масляным эфиром. В последнем случае Тс различается всего на 4°. Изменения Тс при переходе от поливинилового спирта к сложным эфирам и в зависимости от вида сложноэфирной боковой группы можно объяснить следующим образом.

Температура стеклования, как известно, зависит от величины молекулярного взаимодействия цепей полимера. Межмолекулярные силы складываются из взаимодействия атомов основной цепи и взаимодействия атомов боковых групп. В поливиниловом спирте между атомами углерода основной цепи действуют силы Ван-дер-Ваальса; между боковыми гидроксильными группами действуют сильные водородные связи. Подсчитано, что энергия молекулярного взаимодействия цепи поливинилового спирта длиной в 5 Å с координационным числом 4 (каждая цепь окружена четырьмя другими цепями) составляет 4200 ккал.

При эфиризации поливинилового спирта уксусной кислотой водородные связи исчезают и появляются более слабые ван-дер-ваальсовы силы и, кроме того, ослабляется взаимодействие углеродных атомов основной цепи, так как эфирные группы имеют больший объем, чем гидроксильные, и раздвигают цепи. Вследствие изменения характера межмолекулярных сил молекулярные взаимодействия цепи поливинилацетата уменьшаются до 3200 ккал и Тс снижается на значительную величину. При замене ацетатных групп пропионовыми характер межмолекулярных сил не изменяется. Углеводородные группы пропионовой кислоты сами по себе имеют бóльшие силы когезии, чем ацетатные группы, и Тс не должна бы снижаться, однако раздвижение цепей в данном случае резко снижает ван-дер-ваальсовы силы, действующие между углеродными атомами основной цепи, и это оказывает решающее влияние на величину межмолекулярного взаимодействия. Температура стеклования при переходе от поливинилацетата к поливинилпропионату снижается на 32°.

Дальнейшее удаление цепей друг от друга в связи с характером ван-дер-ваальсовых сил должно меньше сказываться на уменьшении взаимодействия между цепями, и поэтому при переходе к н.масляному эфиру поливинилового спирта межмолекулярное взаимодействие должно измениться меньше, чем при переходе от поливинилацетата к поливинил-

пропионату. И действительно, температуры стеклования н.масляного эфира поливинилового спирта и поливинилпропионата близки.

Введение изогруппы увеличивает силы взаимодействия между цепями, хотя основную цепь они экранируют значительно сильнее, чем группы нормального строения. Это подтверждается подсчитанными на основании имеющихся данных [7] величинами энергии взаимодействия углеводородных групп жирных кислот (табл. 7).

Таблица 7

Энергия взаимодействия углеводородных групп в жирных кислотах

Группа	Энергия взаимодействия в ккал
$CH_3 \cdot CH_2-$	2 770
$CH_3 \cdot CH_2-CH_2-$	3 760
$(CH_3)_2CH-$	4 500

Силы когезии изомасляной группы превышают силы когезии пропионовой и н.масляной групп, и потому температура стеклования изомасляного эфира, выше, чем у пропионового и н.масляного эфиров поливинилового спирта. Одно и то же значение температуры стеклования для муравьиного и уксусного эфиров не совсем понятно, если рассматривать зависимость Тс только от изменения межмолекулярных сил взаимодействия. Однако имеются указания, что температура стеклования должна зависеть не только от межмолекулярных сил взаимодействия, но и от величины потенциальных барьеров в молекуле, тормозящих вращение звеньев цепи [8].

Температура стеклования полимера тем выше, чем выше в нем потенциальный барьер. Величина потенциального барьера в полимере зависит от степени жесткости цепи и, в частности, от вида боковых групп. У поливинилацетата цепи удалены друг от друга больше, чем у поливинилформиата. Однако у первого движение звеньев цепи должно тормозиться больше, чем у второго, так как боковые ацетатные группы «тяжелее» формиатных групп и должны создавать больший потенциальный барьер. Эффект раздвижения цепей ацетатными группами в данном случае сводится на-нет увеличением потенциального барьера.

В поливинилацетате основное влияние на температуру стеклования оказывает жесткость цепи, т. е. количественное изменение потенциального барьера при переходе от поливинилформиата к поливинилацетату качественно сказывается на свойствах последнего. В эфирах кислот гомологов уксусной кислоты основное влияние, надо полагать, оказывает фактор раздвижения цепей, а количественное изменение потенциальных барьеров не дает скачка в качественном изменении свойств полимеров.

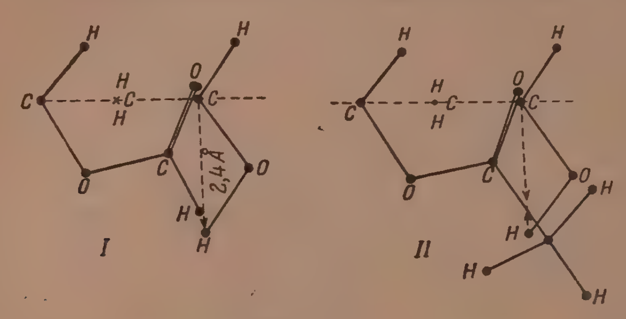
Из фиг. 1 видно, что содержание до 20—30 мол. % гидроксильных групп в полиэфирах практически не влияет на температуру стеклования полиэфира. При дальнейшем увеличении содержания гидроксильных групп Тс увеличивается, что можно объяснить увеличением межмолекулярных взаимодействий за счет образования сильных водородных связей между гидроксилами соседних цепей.

Исключением является поливинилформиат. Введение 35 мол.% формиатных групп снижает температуру стеклования гораздо сильнее, чем то же количество других исследованных нами эфирных групп. При введении свыше 60 мол.% формиатных групп температура стеклования начинает повышаться. Следовательно, при содержании в пределах 35—60 мол.% формиатных групп имеется минимум на кривой зависимости температуры стеклования полимеров от содержания в них эфирных групп. Как уже указывалось, положение минимума не зависит от метода определения температуры стеклования. Наличие минимума указывает на то, что при содержании 35—55 мол.% формиатных групп резко уменьшается взаимодействие между цепями, хотя в них имеется 65—45 мол. % свободных гидроксильных групп, которые должны были бы образовать водородные связи между цепями, как это имеет место в случае

других сложных эфиров. Мы полагаем, что в данном случае свободные гидроксилы образуют водородную связь не между цепями, а внутри цепи.

Строение цепей поливинилацетата и поливинилового спирта известно [9]. Представленные ниже схемы строения цепей поливинилацетата и поливинилформиата, содержащих, наряду с эфирными группами, гидроксильные, показывают, что в случае поливинилформиатов действительно имеется возможность образования внутренней водородной связи (фиг. 2).

Из фиг. 2 видно, что расстояние между кислородом при двойной связи и водородом соседней гидроксильной группы и в том и в другом случае одинаково (2,4 Å). Однако в поливинилацетате образованию водородной связи должна стерически препятствовать связь углерод — углерод, а в поливинилформиате этого препятствия нет. Поэтому при



Фиг. 2

содержании формиатных групп 50 мол.%, когда для каждого водорода гидроксильной группы имеется парный кислород, повидимому, образуется внутренняя водородная связь. При содержании гидроксильных групп выше 50—60 мол.% часть их остается свободной и может осуществлять водородную связь между цепями. Температура стеклования при этом повышается. При содержании формиатных групп выше 60 мол.% температура стеклования также повышается. В этом случае при замещении гидроксилов на формиатные группы увеличение взаимодействия между цепями, повидимому, происходит за счет взаимодействия самих формиатных групп.

Как было указано выше, все полученные эфиры имели примерно одинаковую среднюю длину основной цепи. Это дает возможность сравнивать полимеры по их механическим свойствам. Механические испытания производились на пленках при различных температурах, но в одинаковых для всех полимеров состояниях: в высокоэластическом состоянии при температуре на 10° выше Тс и в стеклообразном состоянии при температуре на 40° ниже Тс.

Из полученных данных (табл. 5) видно, что в высокоэластическом состоянии по мере увеличения числа свободных гидроксилов прочность всех полученных эфиров (кроме поливинилформиата) возрастает. Практическое значение имеет тот факт, что содержание гидроксильных групп до 20—30 мол.%, не повышая температуры стеклования, увеличивает прочность эфиров. Очень важно также то, что разрывное удлинение почти не меняется при одновременном значительном увеличении прочности. Наименьшей прочностью (60—200 кг/см²) и наибольшим разрывным удлинением (2000—1500%) в высокоэластическом состоянии обладают поливинилацетаты и поливинилформиаты. У поливинилформиата с содержанием формиатных групп ~60 мол.% наблюдается минимальная прочность (28 кг/см²) и минимальное (1000%) среди этой группы эфиров удлинение. Можно думать, что это отступление, так же как и минимальное значение температуры стеклования для этого эфира, связано с образованием внутренней водородной связи. Пропионовый, н.масляный и изомасляный

эфиры имеют примерно одинаковую прочность (80—400 кг/см²) и разрывное удлинение (600—1000%).

Модуль высокоэластичности имеет для всех полимеров в высокоэластическом состоянии небольшое значение в пределах 1—20 кг/см². Особенно небольшое значение модуля высокоэластичности наблюдается у поливинилформиатов (исключая поливинилформиат с содержанием 80 мол.% гидроксилов) и поливинилацетатов (1—5 кг/см²), что указывает на очень слабое взаимодействие цепей полимеров друг с другом. Поливинилформиаты, имеющие минимальные модуль и прочность в высокоэластическом состоянии, в стеклообразном состоянии имеют наибольшую прочность (400—700 кг/см²) и модуль (700—11000 кг/см²). Для остальных эфиров в стеклообразном состоянии прочность и модуль упругости имеют, примерно, одинаковое значение и увеличиваются по мере увеличения содержания свободных гидроксилов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые определены температуры стеклования и охарактеризованы механические свойства полных сложных эфиров поливинилового спирта и кислот муравьиной, пропионовой, н.масляной и изомасляной и ряда продуктов их частичного омыления, а также неполных уксусных эфиров поливинилового спирта.

2. Установлено, что температуры стеклования исследованных сложных эфиров поливинилового спирта (исключая поливинилформиат) остаются постоянными до содержания свободных гидроксилов 30 мол.%, а затем, по мере уменьшения содержания эфирных групп—повышаются.

3. Эфиры муравьиной кислоты являются исключением; их температура стеклования имеет минимальное значение при содержании гидроксильных групп ~40—60 мол. %.

4. Предложено объяснение аномальному изменению температуры стеклования муравьиных эфиров поливинилового спирта.

5. Для всех полученных сложных эфиров поливинилового спирта (кроме полностью замещенного н.масляного эфира) определены прочность, модуль и удлинение пленок в стеклообразном и высокоэластическом состояниях.

6. Установлено, что по мере увеличения числа свободных гидроксилов в изученных полимерах увеличиваются разрывная прочность и модуль полученных из них пленок. Исключением являются эфиры муравьиной кислоты, у которых в высокоэластическом состоянии наблюдается минимальная прочность при содержании 40 мол. % гидроксильных групп.

7. Разрывное удлиненение пленок в высокоэластическом состоянии практически мало меняется при увеличении содержания свободных гидроксильных групп в полимере от нуля до 70 мол.%.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
23.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Т. А. Конопова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 117.
2. С. Н. Ушаков, Р. К. Гавурина, В. П. Чеховская, Изв. АН СССР, ОХН 1947, № 1, 71.
3. В. Н. Рейх и В. А. Файнберг, Методы технического контроля, качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, М., 1951, стр. 60.
4. В. А. Каргин, М. И. Штетин, ЖФХ 20, 7, 727 (1949).
5. Г. Ш. Израелит, Механические испытания резины и каучука, Госхимиздат., М., 1949, стр. 168.
6. Jenekel, Kolloid. Z. 100, 163 (1942).
7. Ю. С. Лазуркин, ЖТФ 9, № 14, 1261 (1939).
8. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, стр. 412.
9. К. А. Андрианов, С. А. Яманов, Органические диэлектрики и их применение в промышленности средств связи, Госэнергоиздат, 1949, стр. 68 и 73.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. СТУПЕНЧАТЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛЭТИЛОВОГО ЭФИРА

Ступенчатый синтез является новым видом получения низкомолекулярных полимеров. Как известно, ступенчатый процесс происходит постепенно от одной стадии к другой с образованием ряда продуктов, последовательно усложняющихся, из которых каждый является индивидуальным соединением. В предыдущем исследовании [1] нами был осуществлен ступенчатый синтез поливинилбутилового эфира по схеме:

$$CH_3CH(OR)_2 + (n+1)\,CH_2=CH-OR \rightarrow CH_3CH(OR)[CH_2-CH(OR)]_n\,CH_2CH(OR)_2$$

где n — может быть 0, 1, 2 и т. д.

При переходе от винилбутилового эфира и дибутилацеталя к соответствующим эфирам и ацеталям с более низкой температурой кипения естественно облегчается выделение продуктов большей сложности. В связи с этим в настоящем исследовании нами был осуществлен синтез ряда этоксисоединений. Реакции протекали по следующим схемам:

$$CH_3CH(OC_2H_5)_2 + CH_2=CHOC_2H_5 = CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2 \quad (1)$$

$$CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2 + CH_2=CHOC_2H_5 = CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2 \quad (2)$$

$$CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2 + CH_2=CHOC_2H_5 = CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2 \quad (3)$$

$$CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)-CH_2CH(OC_2H_5)_2 + CH_2=CHOC_2H_5 =$$
$$= CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2 \quad (4)$$

$$\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_3CH}}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2CH}}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2CH}}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2CH}}CH_2CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + CH_2{=}CHOC_2H_5 = \qquad (5)$$

$$= \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_3CH}}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2CH}}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2CH}}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2CH}}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2CH}}CH_2CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

При постановке указанных синтезов мы руководствовались закономерностями, выявленными в работе с бутоксисоединениями [1]. В литературе примеры реакции ацеталей и α,β-ненасыщенных эфиров приведены Мюллер-Конради и Пьеро [2] в патенте, где описано взаимодействие ацеталей ацетальдегида и виниловых эфиров в присутствии катализаторов, способствующих эффективной полимеризации виниловых эфиров. В работе Хоглина и Хирша [3] исследование этой реакции проведено на значительно большем количестве ацеталей и α,β-ненасыщенных эфиров.

В результате поставленного нами эксперимента синтезирован ряд этоксисоединений, начиная от димера и кончая гексамером. Естественно предположить, что на этом ступенчатый синтез не прекращается. Действительно, после выделения гексамера реакционная смесь содержала продукты с молекулярным весом более высоким, чем у гексамера. Однако выделить эти продукты в индивидуальном виде не удалось, так как при перегонке они разлагаются.

Для полученных соединений установлен ряд констант, подчиняющихся соответствующим закономерностям. Среди этих констант особый интерес представляет вязкость синтезированных низкомолекулярных продуктов.

Как известно [4, 5], вязкость высокомолекулярных веществ играет важную роль в определении молекулярного веса последних. На основании зависимости между молекулярным весом и вязкостью производится расчет константы — K. Точность определения указанной константы в основном связана с тщательностью фракционирования высокомолекулярных соединений. Поэтому выделенные нами алкоксисоединения, являющиеся индивидуальными низкомолекулярными продуктами полимеризации простых виниловых эфиров, могут быть использованы при определении величины K, характерной для этого класса полимеров.

Полученные этоксисоединения были подвергнуты гидролизу, чтобы доказать наличие конечных ацетальных групп:

$$\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_3CH}}CH_2CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_3CH}}CH_2CHO + 2C_2H_5OH$$

$$\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_3CH}}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2CH}}CH_2CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_3CH}}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH_2CH}}CH_2CHO + 2C_2H_5OH \quad \text{и т. д.}$$

Количественное определение альдегида, возникшего в итоге гидролиза, производилось бисульфитным методом [6]. Результаты определения показали, что условия гидролиза для три-, тетра-, пента-, гекса- и гептаэтоксисоединений неодинаковы. Чем большим молекулярным

весом обладало этоксисоединение, тем более мягкие условия требовались для его гидролиза. Низшие представители (три-, тетра-) гидролизуются 2%-ной серной кислотой при комнатной температуре. Для гидролиза продуктов состава, где $n = 2$, 3, 4, достаточно бисульфита натрия, так как в противном случае условия гидролиза являются жесткими и дают завышенный процент выделившегося альдегида. Результаты гидролиза находятся в большой зависимости также от концентрации алкоксисоединений и продолжительности опыта. Скорость гидролиза этоксисоединений возрастает с увеличением коэффициента полимеризации. Этим же закономерностям, как устанавлено нами [1], подчиняются и полибутоксисоединения. Объяснить вышеописанное явление возможно тем, что алкоксисоединения в условиях гидролиза распадаются по схеме:

$$CH_3CH(OR)CH_2CH(OR)_2 \rightarrow CH_3CH(OR)_2 + CH_2{=}CHOR$$

$$CH_3CH(OR)CH_2CH(OR)CH_2CH(OR)_2 \rightarrow CH_3CH(OR)CH_2CH(OR)_2 + CH_2{=}CHOR \text{ и т. д.}$$

Образующийся при этом винилалкиловый эфир сам легко гидролизуется [6], за счет чего увеличивается количество определяемого альдегида. Приведенный выше распад алкоксисоединений наблюдался нами в тех случаях, когда синтезированные продукты с целью очистки подвергались многократным разгонкам. При этом большую неустойчивость также проявляли более высокомолекулярные соединения. Наличие побочных реакций в условиях гидролиза алкоксисоединений приводит к тому, что гидролиз последних не может быть пока рекомендован как количественный метод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез 1,1,3-триэтоксибутана (I). Исходными продуктами для синтеза служили: диэтилацеталь, полученный конденсацией винилэтилового эфира с этиловым спиртом [7]; т. кип. 103—104° (760 мм); d_4^{20} 0,8250; n_D^{20} 1,3824 и винилэтиловый эфир, полученный по методу Фаворского — Шостаковского [8]; с т. кип. 35—36° (760 мм); d_4^{20} 0,7535; n_D^{20} 1,3780. В качестве катализатора применялся 5%-ный раствор хлорного железа в бутаноле.

К 118 г (1 г-моль) диэтилового ацеталя добавлялось 2 г 5%-ного раствора хлорного железа в бутаноле. В нагретую до 45° смесь при перемешивании добавлялось 36 г (0,5 г-моля) винилэтилового эфира. Скорость подачи регулировалась так, чтобы температура смеси держалась в пределах 45—50°. После добавления эфира опыт продолжался еще час. Затем катализатор осаждался безводным порошкообразным углекислым натрием (2 г). Смесь перемешивалась в течение 3 час. и отфильтровывалась. Было получено 144 г бесцветной жидкости. При перегонке ее в вакууме выделено:

Фр. I, т. кип. 36—38° (15 мм);	35,6 г
Фр. II, т. кип. 38—70° (10 мм);	1,2 г
Фр. III, т. кип. 59—60° (3 мм);	53,2 г
Фр. IV, т. кип. 61—104° (3 мм);	0,9 г
Фр. V, т. кип. 104—105° (3 мм);	32,4 г
Фр. VI, т. кип. 106—138° (3 мм);	0,7 г
Фр. VII, т. кип. 138—139° (3 мм);	14,3 г
Остаток	4,2 г

В результате повторных разгонок были получены: из фракции I исходный диэтилацеталь с т. кип. 104°; d_4^{20} 0,8250; n_D^{20} 1,3824; из фракции III — 1,1,3-триэтоксибутан (I) с т. кип. 60° (3 мм); d_4^{20} 0,8743; n_D^{20} 1,4073; найдено *MR* 53,53; для $C_{10}H_{22}O_3$ вычислено *MR* 53,31; вычислено *M* 190; найдено *M* 190; 187; вязкость 1,273 сантипуаз. Литературные данные [3]: т. кип. 68° (10 мм); $d_{15,6}^{20}$ 0,878; n_D^{20} 1,4069.

Найдено %: C 63,02; 62,87; H 11,91; 11,70
$C_{10}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 63,11; H 11,65

Из фракции V — 1,1,3,5-тетраэтоксигексан (II) с т. кип. 104° (3 мм); d_4^{20} 0,9010; n_D^{20} 1,4202; найдено *MR* 73,61; для $C_{14}H_{30}O_4$ вычислено *MR* 73,42; найдено *M* 255; 252; вычислено *M* 262. Литературные данные [3]: т. кип. 107° (5 мм); $d_{15,6}^{20}$ 0,902; n_D^{20} 1,4200.

Из фракции VII — 1,1,3,5,7-пентаэтоксиоктан (III); с т. кип 136—138° (3 мм); d_4^{20} 0,9160; n_D^{20} 1,4280; найдено *MR* 93,80; для $C_{18}H_{38}O_5$ вычислено *MR* 93,54; найдено *M* 325; 328; вычислено *M* 334. Литературные данные [3]: т. кип. 110—116° (0,5 мм); $d_{15,6}^{20}$ 0,917; n_D^{20} 1,4281.

Промежуточные фракции (II), (IV), (VI) не исследовались ввиду их незначительных количеств.

2. Синтез 1,1,3,5-тетраэтоксигексана (II). В реакцию бралось 95 г (0,5 г-моля) 1,1,3-триэтоксибутана; с. т. кип. 60—61° (3 мм); d_4^{20} 0,8739; n_D^{20} 1,4070 и 18 г (0,25 г-мол.) винилэтилового эфира. Реакция велась в условиях, описанных в опыте 1. По окончании опыта было получено 108 г слегка окрашенной жидкости, которая затем перегонялась в вакууме.

В результате многократных разгонок были выделены соединения: а) исходный 1,1,3-триэтоксибутан в количестве 43,7 г с т. кип. 60—62° (3 мм); d_4^{20} 0,8740; n_D^{20} 1,4068; б) 1,1,3,5-тетраэтоксигексан (II) в количестве 28,4 г; т. кип. 103—104°; d_4^{20} 0,9004; n_D^{20} 1,4200; найдено *MR* 73,63; для $C_{14}H_{30}O_4$ вычислено *MR* 73,42; найдено *M* 256, 254; вычислено *M* 262; вязкость 3,253 сантипуаз (см. опыт 1, фр. V).

Найдено %: C 64,03, 64,21; H 11,68, 11,21
$C_{14}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 64,08; H 11,50

в) 1,1,3,5,7-пентаэтоксиоктан (III) в количестве 10,3 г; т. кип. 137—139° (3 мм); d_4^{20} 0,9170; n_D^{20} 1,4280; найдено *MR* 93,70; для $C_{18}H_{38}O_5$ вычислено *MR* 93,54; найдено *M* 324; 320; вычислено *M* 334 (см. опыт 1, фр. VII); г) 1,1,3,5,7,9-гексаэтоксидекан (IV) в количестве 8,4 г со следующими константами: т. кип. 168—170° (3 мм); d_4^{20} 0,9338; n_D^{20} 1,4360; найдено *MR* 113,68 для $C_{22}H_{46}O_6$; вычислено *MR* 113,65; найдено *M* 399; 395; вычислено *M* 406; вязкость 17,846 сантипуаз.

Найдено %: C 64,60; 64,40; H 11,25; 11,46
$C_{22}H_{46}O_6$. Вычислено %: C 64,98; H 11,40

Вещество получено нами впервые в данном синтезе.

3. Синтез 1,1,3,5,7-пентаэтоксиоктана (III). В реакцию бралось 132 г (0,5 г-моля) 1,1,3,5-тетраэтоксигексана; с т. кип. 103—104° (3 мм); d_4^{20} 0,9004; n_D^{20} 1,4200 и 24 г (0,33 г-моля) винилэтилового эфира. Реакция велась в условиях, описанных в опыте 1. По окончании опыта было получено 142 г слабо окрашенной жидкости, которая затем многократно перегонялась в вакууме. В результате, кроме исходного продукта 1,1,3,5-тетраэтоксигексана (65,4 г), были получены: а) 1,1,3,5,7-

пентаэтоксиоктан (III) в количестве 27,3 г; т. кип. 137—139° (3 мм); d_4^{20} 0,9166; n_D^{20} 1,4283; найдено MR 93,81; для $C_{18}H_{38}O_5$ вычислено MR 93,54; найдено M 330; 326; вычислено M 334; вязкость 7,650 сантипуаз (см. опыт 1 фр. VII и опыт 2, соединения «в»).

Найдено %: C 64,48; 64,24; H 11,27; 11,36
$C_{18}H_{38}O_5$. Вычислено %: C 64,63; H 11,45

б) 1,1,3,5,7,9-гексаэтоксидекан (IV) в количестве 15,6 г; т. кип. 168—170° (3 мм); d_4^{20} 0,9340; n_D^{20} 1,4365; найдено MR 113,77; для $C_{22}H_{46}O_6$ вычислено MR 113,65; найдено M 392; 389; вычислено M 406 (см. опыт 2, соединение «г»). в) 1,1,3,5,7,9,11-гептаэтоксидодекан (V) в количестве 12,3 г; т. кип. 190—192° (3 мм); d_4^{20} 0,9407; n_D^{20} 1,4390; найдено MR 133,65; для $C_{26}H_{54}O_7$ вычислено MR 133,77; найдено M 480, 483; вычислено M 478.

Найдено %: C 65,48; 65,26; H 11,30; 11,09
$C_{26}H_{54}O_7$. Вычислено %: C 65,23; H 11,37

Это соединение выделено нами впервые в данном синтезе.

4. Гидролиз этоксисоединений. а) Гидролиз 1,1,3-триэтоксибутана и 1,1,3,5-тетраэтоксигексана. В колбу, содержащую 10 мл 2%-ной серной кислоты и 20 мл 0,2 N раствора бисульфита натрия, вносилась навеска веществ (0,025—0,150 г) в небольшой ампулке, которая разбивалась при энергичном встряхивании колбы. Избыток бисульфита оттитровывали 0,1 N раствором иода: для 1,1,3-триэтоксибутана — через 1 час, для 1,1,3,5-тетраэтоксигексана — через 30 мин.; б) Гидролиз пента-, гекса- и гептаэтоксисоединений проводился без серной кислоты, только в присутствии 20 мл 0,2 N раствора бисульфита. В остальном условия соответствовали вышеописанным. Избыток бисульфита оттитровывали: для 1,1,3,5,7-пентаэтоксиоктана через 2 часа; для 1,1,3,5,7,9-гексаэтоксидекана через 30 мин.; для 1,1,3,5,7,9,11-гептаэтоксидодекана титрование производилось тотчас после внесения навески в раствор бисульфита.

Таблица

Гидролиз этоксисоединений

Этоксисоединения	Степень гидролиза этоксисоединения в %
1,1,3-Триэтоксибутан	95,9 96,3
1,1,3,5-Тетраэтоксигексан	96,5 96,7
1,1,3,5,7-Пентаэтоксиоктан	96,8 98,1
1,1,3,5,7,9-Гексаэтоксидекан	96,9 97,0
1,1,3,5,7,9,11-Гептаэтоксидодекан	97,1 97,8

В каждом случае параллельно ставился контрольный опыт. Степень гидролиза рассчитывалась по установленной ранее формуле [6]. Результаты гидролиза этоксисоединений даны в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен ступенчатый синтез индивидуальных продуктов, отвечающих поливинилэтиловому эфиру.

2. В итоге работы выделены и охарактеризованы следующие продукты: 1,1,3-триэтоксибутан, 1,1,3,5-тетраэтоксигексан, 1,1,3,5,7-пентаэтоксиоктан, 1,1,3,5,7,9-гексаэтоксидекан, 1,1,3,5,7,9,11-гептаэтоксидодекан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 140.
2. M. Mueller-Gunradi, K. Pieroh, Ам. пат. 2165,962 (1939).
3. R. Hoaglin, D. Hirsh, J. Am. Chem. Soc. 10, 3468 (1949).
4. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Химтеоретиздат, Л., 1935, стр. 53.
5. И. П. Лосев, Г. С. Петров, Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
6. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 6 (1947).
7. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 937 (1946).
8. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. В. ЖЕБРОВСКИЙ и М. А. МЕДЕЛЯНОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛОВЫХ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 4. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ГЛИЦЕРИНОМ, 1,2-ГЛИЦЕРИН- И 1,3-ГЛИЦЕРИНАЦЕТАЛЯМИ

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия винилалкиловых эфиров с глицерином, 1,2-глицерин- и 1,3-глицеринацеталями в присутствии следов соляной кислоты и является дальнейшим развитием наших исследований в области синтеза циклических ацеталей глицерина и их производных. Нами было уже показано [1], что при взаимодействии винилалкиловых эфиров с глицерином в молярном соотношении основными продуктами реакции для винилэтилового эфира является смесь изомеров 1,2- и 1,3-глицеринацеталей, а для винилбутилового эфира — 1,2-глицеринацеталь. В настоящем исследовании установлено, что при взаимодействии винилалкиловых эфиров с глицерином при соотношении 3 : 1 моля образуются, наряду с другими ацеталями, смешанные ацетали глицерина и одноатомных спиртов. Следовательно, концентрация исходных компонентов оказывает существенное влияние на образование соответствующих ацеталей глицерина. Варьируя концентрации исходных компонентов, можно осуществить тот или иной синтез циклических ацеталей в желаемом направлении.

При взаимодействии винилэтилового и винилбутилового эфиров с глицерином при указаном выше соотношении, очевидно, в первую очередь должен образовываться соответствующий смешанный ацеталь глицерина и одноатомного спирта (I):

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 3CH_2{=}CH{-}OR \xrightarrow{HCl} \left[\begin{matrix} \quad OR \\ \quad | \\ CH_2OCHCH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \right] + 2CH_2{=}CH{-}OR$$

(I)

В дальнейшем смешанный ацеталь глицерина (I) претерпевает изменение, которое приводит к образованию 1,2-глицеринацеталя (II) с выделением свободного спирта. Циклический ацеталь (II), реагируя с винилалкиловым эфиром, образует сложный ацеталь глицерина (III); попутно свободный одноатомный спирт взаимодействует с винилалкиловым эфиром, что приводит к получению соответствующего ацеталя (IV)

$$\underset{(II)}{\begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CH\;O \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}\!\!>\!CHCH_3} + 2CH_2{=}CH{-}OR + HOR \longrightarrow \underset{(III)}{\begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2OCHCH_3 \\ \quad | \\ \quad OR \end{matrix}\!\!>\!CHCH_3} + \underset{(IV)}{CH_3CH\!<\!\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix}}$$

где R — C_2H_5; C_4H_9.

Образование же в этих условиях ацеталя глицерина, у которого все три гидроксила замещены алкоксильными группами, исключается, так как скорость реакции циклизации после образования ацеталя (I) больше, чем скорость присоединения винилалкилового эфира ко всем трем гидроксилам глицерина.

С целью проверки высказанного нами предположения о механизме реакции образования ацеталя (III) при взаимодействии винилалкиловых эфиров с глицерином был предпринят синтез этих ацеталей, исходя из винилалкиловых эфиров и 1,2-и 1,3-глицеринацеталей, описанных нами ранее [2]. Исследование продуктов присоединения винилэтилового и винилбутилового эфиров к 1,2-глицеринацеталю дает полное основание считать, что образование ацеталя (III) происходит именно по этой схеме:

$$\begin{array}{l} CH_2O \\ \mid \quad\;\; \rangle CHCH_3 \\ CHO \\ \mid \\ CH_2OH \end{array} + CH_2 = CH - OR \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O \\ \mid \quad\;\; \rangle CHCH_3 \\ CHO \\ \mid \\ CH_2OCHCH_3 \\ \qquad\quad \mid \\ \qquad\quad OR \end{array}$$

где $R = C_2H_5$; C_4H_9.

В этом случае были выделены: 1,2-глицеринацеталь-3-этоксиацеталь и 1,2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталь. В качестве побочных продуктов были обнаружены ацетали соответствующих одноатомных спиртов, очевидно, образовавшиеся в результате диспропорционирования ацеталя (III). При взаимодействии винилбутилового эфира с 1,3-глицеринацеталем образуется ацеталь (V):

$$\begin{array}{l} CH_2O \\ \mid \\ CHOH \;\; \rangle CHCH_3 \\ \mid \\ CH_2O \end{array} + CH_2 = CH - OC_4H_9 \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_2O \\ \qquad\qquad\quad \mid \\ CH_3HCOCH \qquad \rangle CHCH_3. \\ \qquad \mid \qquad\; \mid \\ H_9C_4O \quad CH_2O \end{array}$$

(V)

Для доказательства строения полученных ацеталей был проведен их гидролиз и охарактеризованы продукты гидролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для настоящего исследования служили: винилэтиловый эфир с т. кип. 35—36°; n_D^{20} 1,3782; d_4^{20} 0,7533; винилбутиловый эфир с т. кип. 93—94°; n_D^{20} 1,4030; d_4^{20} 0,7795; глицерин с т. кип. 164—172° (8—14 мм); n_D^{20} 1,4728; d_4^{20} 1,2582; 1,2-глицеринацеталь с т. кип. 70—72° (5 мм); n_D^{20} 1,4435; d_4^{20} 1,1232; 1,3-глицеринацеталь с т. кип. 60—60,5° (8 мм); n_D^{20} 1,4519; d_4^{20} 1,1422.

Синтез проводился в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, ртутным затвором, термометром и обратным холодильником.

Взаимодействие винилэтилового эфира с глицерином при молярном соотношении 3 : 1. При взаимодействии 18,4 г (0,2 г-мол.) глицерина и 43,2 г (0,6 г-мол.) винилэтилового эфира в присутствии 6 капель соляной кислоты (0,08 г) наблюдался через 60 мин. подъем температуры до 101°. Из продукта реакции, нейтрализованного поташом, при фракционной перегонке получены:

Фр. I, т. кип. 84—95°; 27,7 г; n_D^{20} 1,3835

Фр. II, т. кип. 74—86° (4 мм); 20,18 г; n_D^{20} 1,4280

Фр. III, т. кип. 89—104° (4 мм); 2,3 г; n_D^{20} 1,4315

Фр. IV, т. кип. 149—156° (4 мм); 6,6 г; n_D^{20} 1,4492

Фракция I имела характерный запах диэтилацеталя и реагировала с металлическим натрием, т. е. представляла собой смесь диэтилацеталя и этилового спирта; содержание ацеталя найдено 93,25; 93,29%.

Фракция II была промыта водой и перегнана; ее константы (т. кип. 86—87° (7 мм); d_4^{20} 1,0088; n_D^{20} 1,4255; найдено *MR* 48,26; вычислено для $C_9H_{18}O_4$ *MR* 48,134) отвечают 1,2-глицеринацеталь-3-этоксиацеталю. Содержание ацеталя 98,61; 98,41%. Выход ацеталя 9,2 г—23,9% от теорет.

Найдено %: С 56,20; 56,26; Н 9,54; 9,63
$C_9H_{18}O_4$: Вычислено %: С 56,82; Н 9,53

Взаимодействие винилбутилового эфира с глицерином при молярном соотношении 3:1. Смесь 11,5 г (0,125 г-мол.) глицерина, 37,5 г (0,375 г-мол.) винилбутилового эфира и 3 капель соляной кислоты (0,042 г), взятой в качестве катализатора, нагревалась при 50° в течение 4 час. Продукт реакции после нейтрализации поташом был подвергнут фракционной перегонке, причем были выделены:

Фр. I, т. кип. 66—90°; 18,0 г
Фр. II, т. кип. 104—118°; 12,2 г
Фр. III, не перегоняющийся остаток 18,36 г; n_D^{20} 1,4350

Фракция I представляла собой смесь дибутилацеталя и бутилового спирта. После вторичной перегонки выделен продукт, имеющий т. кип. 64—68° (5—7 мм); n_D^{20} 1,4112; в нем найдено содержание дибутилацеталя 91,69; 92,63%.

Из фракции II выделен продукт (7,4 г) с т. кип. 105—106° (5 мм); n_D^{20} 1,4312; d_4^{20} 0,9816; найдено *MR* 57,59; вычислено для $C_{11}H_{22}O_4$ *MR* 57,37; этот продукт представляет собой 1,2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталь. Выход 27,2% от теорет.

Найдено %: С 60,46; 60,33; Н 10,35; 10,21
$C_{11}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 60,52; Н 10,11

Синтез 1, 2-глицеринацеталь-3-этоксиацеталя из винилэтилового эфира и 1, 2-глицеринацеталя. 7 г 1,2-глицеринацеталя и 4,27 г винилэтилового эфира помещены в колбу и добавлена 1 капля соляной кислоты (0,014 г). После внесения кислоты температура реакционной смеси поднялась до 90°. Продукт реакции был нейтрализован поташом и подвергнут фракционной разгонке из колбы Фаворского. Для фракционной разгонки взято 10,95 г вещества и при этом выделено:

Фр. I, т. кип. 68—75° (5 мм); 3,07 г; n_D^{20} 1,4312
Фр. II, т. кип. 75—78° (5 мм); 4,34 г; n_D^{20} 1,4278
Фр. III, т. кип. 78—79° (5 мм); 1,45 г; n_D^{20} 1,4282
Остаток от перегонки 0,3 г

После обработки металлическим натрием смеси фракций II и III было выделено 2,3 г 1, 2-глицеринацеталь-3-этоксиацеталя с т. кип. 84—86° (7 мм); n_D^{20} 1,4275; d_4^{20} 1,0090; найдено *MR* 48,45; вычислено для $C_9H_{18}O_4$ *MR* 48,13; выход ацеталя 20,4% от теорет.

Найдено %: С 56,64; 56,61; Н 9,47; 9,48
$C_9H_{18}O_4$. Вычислено %: С 56,82; Н 9,53

Синтез 1, 2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталя из винилбутилового эфира и 1, 2-глицеринацеталя. Взято 1, 2-глицеринацеталя 8,85 г, винилбутилового эфира 7,5 г и 1 капля соляной кислоты (0,014 г). После

внесения катализатора наблюдался подъем температуры до 87°. При фракционной перегонке 15,85 г выделены:

Фр. I, т. кип. 64—104° (8 мм); 1,02 г; n_D^{20} 1,4262

Фр. II, т. кип. 112—114°; 13,4 г; n_D^{20} 1,4318

Остаток от перегонки 1,10 г; n_D^{20} 1,4450

При повторной перегонке фракции II выделено 10,90 г 1, 2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталя с т. кип. 115—117° (8—9 мм); d_4^{20} 0,9816; n_D^{20} 1,4312; найдено *MR* 57,57; вычислено для $C_{11}H_{22}O_4$ *MR* 57,37. Содержание ацеталя 98,20, 98,31%; выход — 66,6% от теорет.

Найдено %: C 60,65; 60,68; H 10,15; 10,19

$C_{11}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 60,52; H 10,11

Гидролиз 1, 2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталя. 5 г вещества нагревались с 20 мл 2%-ной серной кислоты на водяной бане в течение 1 часа. Полученный раствор по охлаждении был насыщен поташом и экстрагирован серным эфиром. После удаления эфира получено 1,1 г бутилового спирта с т. кип. 115—116°; n_D^{20} 1,4002, что составляет 61% от теорет.

Синтез 1, 3-глицеринацеталь-2-бутоксиацеталя из винилбутилового эфира и 1, 3-глицеринацеталя. При взаимодействии 4,1 г 1, 3-глицеринацеталя с 3,47 г винилбутилового эфира в присутствии одной капли соляной кислоты наблюдался экзотермический подъем температуры до 70°. При перегонке выделены:

Фр. I, т. кип. 63—106° (5 мм); 1,54 г; n_D^{20} 1,4222

Фр. II, т. кип. 112—116° (5 мм); 3,9 г; n_D^{20} 1,4401

Остаток от перегонки 1,5 г; n_D^{20} 1,4620

При вторичной перегонке фракции II выделено 2,70 г вещества с т. кип. 106—107° (3—4 мм); d_4^{20} 1,0025; n_D^{20} 1,4410; найдено *M* 217,3; 218,8; вычислено для $C_{11}H_{22}O_4$ *M* 218,28; найдено *MR* 57,43; вычислено *MR* 57,37. Найдено содержание ацеталя 98,78; 98,31%; выход 1,3-глицеринацеталя-2-бутоксиацеталя — 35,6% от теорет.

Найдено %: C 60,30; 60,17; H 10,21; 10,13

$C_{11}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 60,52; H 10,11

ВЫВОДЫ

1. Изучалось взаимодействие винилэтилового и винилбутилового эфиров с глицерином в соотношении 3 : 1 моля. Исследована реакция присоединения винилэтилового и винилбутилового эфиров к 1,2-глицеринацеталю и присоединение винилбутилового эфира к 1,3-глицеринацеталю.

2. Впервые показано, что при взаимодействии винилэтилового и винилбутилового эфиров с глицерином в основном образуются 1,2-глицеринацеталь-3-этоксиацеталь, 1,2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталь (III) и ацетали соответствующих одноатомных спиртов (IV).

3. При взаимодействии 1,2-глицеринацеталя с винилэтиловым и винилбутиловым эфирами образуются сложные циклические ацетали глицерина (III).

4. Впервые синтезирован 1,3-глицеринацеталь-2-бутоксиацеталь (V) из 1,3-глицеринацеталя и винилбутилового эфира.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 1, 166.
2. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 4, 683.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. В. ЖЕБРОВСКИЙ и М. А. МЕДЕЛЯНОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛОВЫХ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 5. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИВИНИЛГЛИЦЕРИНОВОГО ЭФИРА С ОДНОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ

При изучении химизма образования ацеталей из виниловых эфиров и многоатомных спиртов представлялось интересным исследовать взаимодействие многофункционального винилового эфира с одноатомными спиртами. Тем более, что нами уже изучалась реакция образования ацеталей из многоатомных спиртов [1, 2] и моновинилалкиловых эфиров. В одной из предыдущих работ [3] нами было также показано, что при взаимодействии многофункционального винилового эфира (тривинилглицеринового) с гликолями (этиленгликолем и 1,4-бутиленгликолем) в основном образуются циклические ацетали названных гликолей и глицерина.

В настоящей работе в качестве многофункционального винилового эфира был применен тривинилглицериновый эфир, а в качестве одноатомных спиртов — этиловый и бутиловый спирты. При взаимодействии названных соединений в присутствии следов соляной кислоты казалось возможным образование в первую очередь ацеталей глицерина и одноатомных спиртов следующего строения:

$$\begin{matrix} CH_2-O-CH=CH_2 \\ | \\ CH-O-CH=CH_2 \\ | \\ CH_2-O-CH=CH_2 \end{matrix} + 3HOR \xrightarrow{HCl} \left[\begin{matrix} CH_2O-CH(OR)CH_3 \\ | \\ CH-O-CH(OR)CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CH(OR)CH_3 \end{matrix}\right] \quad (I)$$

где $R = C_2H_5$; C_4H_9 и соответственно моно- и диацеталей.

При диспропорционировании таких ацеталей (I) могут образоваться следующие соединения:

$$\left[\begin{matrix} CH_2OCH(OR)CH_3 \\ | \\ CHOCH(OR)CH_3 \\ | \\ CH_2OCH(OR)CH_3 \end{matrix}\right] \longrightarrow \left[\begin{matrix} CH_2O-CH(CH_3)-OCH_2 \\ CHOCH(OR)CH_3 \quad CH_3CH(OR)OCH \\ CH_2OCH(OR)CH_3 \quad CH_3CH(OR)OCH_2 \end{matrix}\right] (II) + CH_3CH\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix} \; (III)$$

Дальнейшее диспропорционирование ацеталя (II) могло бы привести к еще более сложным и многообразным соединениям аналогичного типа. Однако образовавшиеся в результате взаимодействия тривинилглицеринового эфира с одноатомными спиртами продукты дают основание считать,

что образование ацеталей глицерина осуществляется по следующей схеме:

$$\begin{array}{l} CH_2OCH=CH_2 \\ | \\ CHOCH=CH_2 \\ | \\ CH_2OCH=CH_2 \end{array} + HOR \xrightarrow{HCl} \left[\begin{array}{l} \quad HOR \\ \quad \vdots \\ CH_2OCH=CH_2 \\ | \\ CHOCH=CH_2 \\ | \\ CH_2OCH=CH_2 \end{array}\right] \longrightarrow \left[\begin{array}{l} \quad OR \\ \quad | \\ CH_2OCHCH_3 \\ | \\ CHOCH=CH_2 \\ | \\ CH_2OCH=CH_2 \end{array}\right]_{(IV)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH-OCH=CH_2 \\ | \\ CH_2-OCH=CH_2 \end{array}\right]_{(V)} + [CH_2=CHOR]_{(VI)}$$

где $R = C_2H_5$; C_4H_9.

Вначале образуется смешанный ацеталь (IV) дивинилового эфира глицерина и одноатомного спирта, который, будучи соединением неустойчивым, легко претерпевает изменение с образованием неполного винилового эфира глицерина (V) и соответствующего винилового эфира одноатомного спирта (VI). Далее соединение (V) изомеризуется в винилацеталь (VII), который, реагируя в дальнейшем с одноатомным спиртом, дает 1,2-глицеринацеталь-3-алкоксиацеталь (VIII)

$$\left[\begin{array}{l} CH_2O \\ | \qquad \rangle CHCH_3 \\ CHO \\ | \\ CH_2OCH=CH_2 \end{array}\right]_{(VII)} + HOR \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ | \qquad \rangle CH-CH_3 \\ CHO \\ | \\ CH_2-OCH-CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OR \end{array}_{(VIII)}$$

Образовавшийся же в результате переэтерификации виниловый эфир одноатомного спирта (VI), при взаимодействии со спиртом, может привести к получению соответствующего ацеталя (III).

Сложный ацеталь (VIII) при диспропорционировании может дать:

$$2\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \qquad\quad \rangle CH-CH_3 \\ CH-O \\ | \\ CH-OCHCH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OR \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O \qquad\qquad\qquad\quad OCH_2 \\ | \qquad \rangle CHCH_3\ CH_3CH \langle \quad | \\ CHO \qquad\qquad\qquad\quad OHC \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-O-CH-O-CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}_{(IX)} + \begin{array}{l} \qquad OR \\ CH_3CH \langle \\ \qquad OR \end{array}_{(III)}$$

т. е. триацетальглицерин (IX) и ацетали соответствующего одноатомного спирта (III).

Наряду со смешанным ацеталем (VIII) из продуктов реакции тривинилглицеринового эфира с этиловым и бутиловым спиртами был выделен 1,2-глицеринацеталь (X), который мог образоваться следующим образом:

$$\left[\begin{array}{l} CH_2O \\ | \qquad \rangle CHCH_3 \\ CHO \\ | \\ CH_2OCH=CH_2 \end{array}\right] + 2HOR \longrightarrow \left[\begin{array}{l} CH_2O \\ | \qquad \rangle CHCH_3 \\ CHO \\ | \\ CH_2OCH=CH_2 \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad HOR \end{array}\right] + HOR \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O \\ | \qquad \rangle CHCH_3 \\ CHO \\ | \\ CH_2OH \end{array} + CH_3CH\begin{array}{l} \langle OR \\ \langle OR \end{array}$$

Образование ацеталя (IX) может также идти за счет взаимодействия ацеталей (VII) и (X).

Нами установлено, что выход циклических ацеталей (VIII) и (IX) зависит от соотношения одноатомного спирта и тривинилглицеринового эфира. При молярном соотношении тривинилглицеринового эфира и одноатомного спирта создаются благоприятные условия для течения реакции в направлении образования промежуточного соединения (VII). При этом, благодаря недостатку одноатомного спирта, остаются свободные винильные группы в ацетале (VII). Винилацеталь (VII), реагируя с 1,2-глицеринацеталем (X), приводит к получению значительного количества триацеталя глицерина (IX). При увеличении количества одноатомного спирта с 1 до 3 мол. на 1 моль тривинилглицеринового эфира, как это установлено экспериментально, реакция протекает с образованием соответствующего ацеталя одноатомного спирта, сложного ацеталя глицерина (VIII) и триацеталя глицерина (IX). При этом выход триацеталя (IX) уменьшается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась с тривинилглицериновым эфиром, имеющим т. кип. 164—165°; n_D^{20} 1,4385 и абсолютированными спиртами, имеющими следующие константы: этиловый — т. кип. 78 — 78,5°; n_D^{20} 1,3618 и н. бутиловый — т. кип. 117—118°; n_D 1,3998.

Взаимодействие тривинилглицеринового эфира с этиловым спиртом при молярном соотношении. 42,5 г (0,25 г-мол.) тривинилглицеринового эфира и 11,5 г (0,25 г-мол.) этилового спирта перемешивались в присутствии соляной кислоты (0,028 г), причем наблюдалось повышение температуры до 98,5°. При перегонке выделены:

Фр. I, т. кип.	74—88°	(760 мм);	8 г;	n_D^{20} 1,3845
Фр. II, т. кип.	83—95°	(7—8 мм);	23,88 г;	n_D^{20} 1,4270
Фр. III, т. кип.	154—157°	(7—8 мм);	18,82 г;	n_D^{20} 1,4478
Остаток от перегонки			1,6 г	

Из фракции I при повторной перегонке выделено 7 г диэтилацеталя; т. кип. 98—100°; n_D^{20} 1,3840. Литературные данные; т. кип. 103,7—104°; n_D^{20} 1,3820 [4]. При гидролитическом оксимировании пробы найдено содержание ацеталя 104,3; 104,7%. Несколько завышенные результаты анализа и некоторое отклонение определенных констант от литературных объясняется присутствием 1,2-глицеринацеталь-3-этоксиацеталя, отделить который не представлялось возможным.

Фракция II в количестве 15 г была подвергнута двукратной повторной перегонке, в результате которой было выделено 11,7 г вещества с т. кип. 83—84° (6 мм); n_D^{20} 1,4260; d_4^{20} 1,0098; найдено M 191,0; 189,73; вычислено для $C_9H_{18}O_4$ M 190,23; найдено MR 48,30; вычислено MR 48,13 [5]. Вещество представляло собой 1,2-глицеринацеталь-3-этоксиацеталь (VII). Содержание ацеталя — 98,49; 99,12%.

7 г фракции II были подвергнуты бензоилированию, в результате которого было получено 1,64 г бензоата 1,2-этилиденглицерина; с т. кип. 147—148° (5 мм); n_D^{20} 1,5141 [6]

Найдено %: C 64,73; 64,52; H 6,32; 6,41
$C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 64,86 H 6,31

Фракция III была подвергнута повторной дестилляции, при этом было выделено 16,4 г вещества, представляющего собой триацеталь глицерина; его константы: т. кип. 153—154° (6 мм); d_4^{20} 1,1072; n_D^{20} 1,4481. Литературные данные: т. кип. 160—162° (14 мм); d_4^{24} 1,1067; n_D^{20} 1,4482

[7]. Найдено M 262,8; 261,7 (криоскопически в бензоле); вычислено для $C_{12}H_{22}O_6$: M 262,29. Найдено MR 63,66; вычислено: MR 63,074.

Взаимодействие тривинилглицеринового эфира с этиловым спиртом в молярном отношении 1 : 3. Тривинилглицериновый эфир 42,5 г (0,25 г-мол.) и этиловый спирт 34,5 г (0,75 г-мол.) загружались в колбу и добавлялась соляная кислота — 2 капли (0,028 г). Максимальный подъем температуры 87°. При разгонке продукта реакции выделены:

Фр. I, т. кип. 74—84°; 34,06 г; n_D^{20} 1,3770
Фр. II, т. кип. 71—90° (6 мм); 27,1 г; n_D^{20} 1,4350
Фр. III, т. кип. 150—155° (6 мм); 13,4 г; n_D^{20} 1,4492
Остаток от перегонки 1,05 г.

Фракция I при повторной перегонке кипела в тех же пределах и представляла собой смесь этилового спирта и диэтилацеталя. Методом гидролитического оксимирования в ней найдено содержание диэтилацеталя 43,52—43,46 %.

Эфирный раствор фракции II был подвергнут двукратной промывке водой. Высушенный поташом эфирный раствор при перегонке дал 10,4 г 1,2-глицеринацеталь-3-этоксиацеталя (VIII); его константы: т. кип. 86—87° (7 мм); d_1^{20} 1,0090; n_D^{20} 1,4262; найдено: MR 48,28; вычислено для $C_9H_{18}O_4$ MR 48,134. Содержание ацеталя 97,71; 98,28 %.

Из промывной воды по насыщении ее поташом и экстрагировании серным эфиром было получено 3,6 г 1,2-этилиденглицерина с константами: т. кип. 75—77° (8 мм); d_4^{20} 1,1236; n_D^{20} 1,4436; найдено MR 27,90; вычислено для $C_5H_{10}O_3$ MR 27,90. Литературные данные: т. кип. 68—70° (1 мм); d_4^{17} 1,1243; n_D^{17} 1,4415 [6].

Фракция III при вторичной дестилляции имела т. кип. 157—160° (7 мм); d_4^{20} 1,1070; n_D^{20} 1,4483 и представляла собой триацетальглицерина [7].

Взаимодействие тривинилглицеринового эфира с бутиловым спиртом при молярном соотношении. При взаимодействии 34 г (0,2 г-мол.) тривинилглицеринового эфира и 14,82 г (0,2 г-мол.) бутилового спирта в присутствии двух капель соляной кислоты (0,028 г) наблюдалось повышение температуры до 83°. При фракционной перегонке выделены:

Фр. I, т. кип. 56—91° (6 мм); 13,26 г; n_D^{20} 1,4250
Фр. II, т. кип. 108—110° (6 мм); 25,20 г; n_D^{20} 1,4322
Фр. III, т. кип. 149—152° (6 мм); 7,0 г; n_D^{20} 1,4470
Остаток от перегонки 1,6 г

Фракция I, кипящая в большом интервале температур, была разбавлена серным эфиром и промыта водой. Из эфирного слоя после многократных перегонок не удалось выделить вполне очищенного дибутилацеталя. Выделенное в количестве 6 г вещество имело т. кип. 164—165°; n_D^{20} 1,4150. Литературные данные: т. кип. 185—186°; n_D^{20} 1,4085 [8]. Содержание диацеталя в нем 87,13; 87,55 %. Из водного слоя выделено 0,25 г 1,2-этилиденглицерина с т. кип. 88° (15 мм); n_D^{20} 1,4420 [6].

Из фракции II после повторной перегонки выделено 19,2 г 1,2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталя (VII), константы которого: т. кип. 108—108,5° (6 мм); d_4^{20} 0,9810; n_D^{20} 1,4310; найдено M 211,9; 219,8; вычислено для $C_{11}H_{22}O_4$ M 218,28; найдено MR 57,17; вычислено для $C_{11}H_{22}O_4$ MR 56,95 [5]. Содержение ацеталя при определении методом гидролитического оксимирования найдено 99,79; 99,46 %.

Фракция III после повторной перегонки дала 5 г вещества, кипящего при 151—153° (6 мм); n_D^{20} 1,4478, отвечающего по своим константам триацеталю глицерина (IX).

ВЫВОДЫ

1. Изучалось взаимодействие тривинилглицеринового эфира с этиловым и бутиловым спиртами.

2. Установлено, что при взаимодействии тривинилглицеринового эфира с одноатомными спиртами (этиловым и бутиловым) продуктами реакции в основном являются: соответствующие диацетали одноатомных спиртов, смешанные ацетали глицерина и одноатомных спиртов (VIII) и триацеталь глицерина (IX).

3. Выделены и охарактеризованы 1,2-глицеринацеталь-3-этокси- и 1,2-глицеринацеталь-3-бутоксиацеталь (VIII).

4. В работе показано, что из тривинилглицеринового эфира, этилового и бутилового спиртов получаются те же ацетали, что и при взаимодействии винилэтилового и винилбутилового эфиров с глицерином.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 1, 166.
2. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 535.
3. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 4. 683.
4. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952, 203.
5. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, 350.
6. A. C. Hill, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 50, 8, 2242—2249 (1928).
7. I. A. Nieuwland, R. R. Vogt, W. H. Foohey, J. Am. Chem. Soc. 1018 (1930).
8. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 16, вып. 6, 937 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

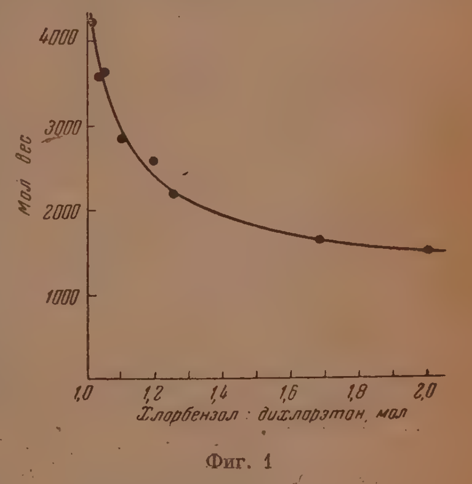
1955, № 2

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК, Л. С. ФЕДОРОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 71. О ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА С ХЛОРБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Развивая начатое нами [1—3] изучение процессов поликонденсации алифатических галоидопроизводных с ароматическими углеводородами, приводящих к образованию карбоцепных высокомолекулярных соединений, мы предприняли исследование поликонденсации 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом в присутствии хлористого алюминия. Это исследование ставило своей целью выяснить основные закономерности процесса поликонденсации 1,2-дихлорэтана с ароматическим углеводородом, функциональность которого понижена по сравнению с незамещенным бензолом. Молекула бензола содержит 6 атомов водорода, которые могут быть замещены алкильными группами и благодаря этому продукты конденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом могут иметь разветвленное строение и может происходить образование трехмерных продуктов поликонденсации «сшиванием» линейных молекул полифениленэтила поперечными связями.



Фиг. 1

В то же время известно, что введение двух заместителей в бензольное ядро затрудняет дальнейшее алкилирование и поэтому можно было ожидать, что поликонденсация 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом будет несколько отличаться от поликонденсации дихлорэтана с бензолом, так как в случае хлорбензола поликонденсация будет происходить за счет внедрения третьего заместителя в бензольное ядро. Для выяснения влияния соотношения исходных веществ на свойства и выход продуктов реакции была поставлена серия опытов, в которых время реакции, количество хлорбензола и хлористого алюминия оставалось постоянным, а количество дихлорэтана изменялось. Методика проведения опытов была такая же, как и ранее [2], с той разницей, что после отгонки растворителя отгонялся под вакуумом только симметричный дихлордифенилэтан. Полученные результаты показаны в табл. 1 и на фиг. 1. Молекулярный вес продуктов поликонденсации определялся вискозиметрически; K_m принималась равной $1{,}8 \cdot 10^{-4}$.

Из табл. 1 видно, что при уменьшении избытка хлорбензола увеличивается выход высокомолекулярных продуктов, уменьшается выход симметричного дихлордифенилэтана и возрастает молекулярный вес высокомолекулярного продукта поликонденсации, который по аналогии с продук-

Таблица 1

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом
(Хлористый алюминий : хлорбензол = 0,1)

Соотношение хлорбензол: дихлорэтан (молярное)	Выход в % от теорет.		Молекулярный вес полимера
	симметричного дихлордифенилэтана	полимера	
2,0	21,6	57,9	1570
1,68	15,9	59,3	1720
1,25	8,3	74,1	2230
1,19	7,4	74,7	2580
1,095	5,5	74,8	2850
1,05	3,4	69,1	3640
1,035	3,10	61,3	3590
1,01	—	81,1*	4250**
0,793	—	86,3***	—
0,747	—	76,9***	—

* Из них 24,3% линейного продукта поликонденсации и 56,8% не растворимого в бензоле трехмера.
** Линейного продукта поликонденсации.
*** Трехмера.

том поликонденсации дихлорэтана с бензолом может быть назван поли-(хлорфенилен)этилом. Наибольшее увеличение молекулярного веса поли-(хлорфенилен)этила происходит при приближении соотношения реагирующих веществ к эквимолекулярному, что согласуется с теорией процесса линейной поликонденсации, предложенной одним из нас [4]. Интересно отметить, что образование трехмерных продуктов поликонденсации при взаимодействии 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом происходит только при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ (избыток хлорбензола в 1% дает смесь линейного продукта поликонденсации и трехмера), в то время как при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом образование трехмерных продуктов происходит даже при 20%-ном избытке бензола [2]. Это указывает на то, что введение атома хлора в бензольное ядро затрудняет образование продуктов поликонденсации разветвленного строения, взаимодействие которых между собой и с продуктами линейного строения приводит к образованию трехмерных структур.

Таким образом, можно считать доказанным, что функциональность бензола при замещении атома водорода в нем на хлор понижается в большей степени, чем этого можно было бы ожидать только за счет уменьшения числа атомов водорода в бензольном ядре. Действительно, если все пять атомов водорода хлорбензола или шесть атомов водорода бензола могут быть в равной степени замещены алифатическими связующими мостиками, то уменьшение функциональности бензола с 6 до 5 у хлорбензола и до 4 у дизамещенных производных бензола не должно было бы значительно сказаться на способности этих ароматических углеводородов к образованию разветвленных и трехмерных структур. Однако уже введение одного атома хлора в бензольное ядро резко снижает возможность образования трехмерных структур, а введение двух заместителей в бензольное ядро (как показало параллельно проведенное исследование) приводит к тому, что такой ароматический углеводород ведет себя как бифункциональное соединение, несмотря на наличие в нем 4 атомов водорода, потенциально способных к замещению. Таким образом, практическая или реакционная функциональность хлорбензола ниже потенциальной функциональности [5].

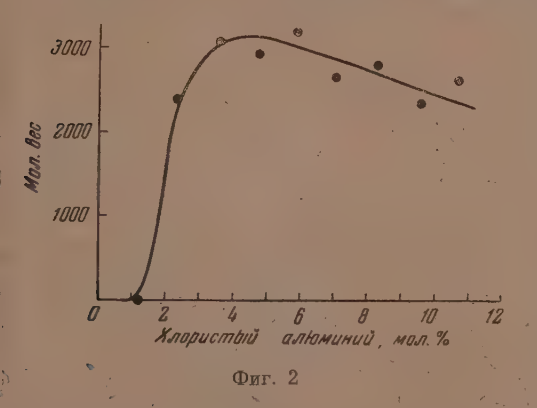
Ранее двумя из нас вместе со Смирновой [2,3] показано, что на процесс поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом влияет не только соотноше-

Таблица 2

Влияние концентрации катализатора
(Хлорбензол : дихлорэтан = 1,19)

Хлористого алюминия в моль % от 1,2-дихлорэтана	Выход в % от теорет.		Молекулярный вес
	симм. дихлордифенилэтана	поли(хлорфенилен)этила	
1,19	0,5	—	
2,38	1,7	68,7	2380
3,57	1,4	67,8	3050
4,74	7,7	70,9	2930
5,94	5,3	63,7	3180
7,14	4,6	72,5	2680
8,32	3,4	74,2	2850
9,56	2,4	82,1	2390
10,71	3,4	73,3	2700

ние реагирующих компонентов, но и концентрация катализатора. Поскольку роль концентрации катализатора при процессах поликонденсации до сих пор еще полностью не выяснена, мы сочли целесообразным проверить, наблюдаются ли в случае поликонденсации 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом закономерности, найденные ранее при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом. С этой целью была проведена серия опытов, в которых продолжительность реакции и количества хлорбензола и 1,2-дихлорэтана оставались постоянными, а количество хлористого алюминия изменялось. Методика проведения опытов была такая же, как и в первой серии. Полученные результаты показаны в табл. 2 и на фиг. 2.



Фиг. 2

Из табл. 2 и графика видно, что при поликонденсации хлорбензола с 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия, так же как и при поликонденсации бензола с дихлорэтаном [3], концентрация катализатора не является безразличной. При низких концентрациях хлористого алюминия продукты поликонденсации не образуются. Повышение концентрации катализатора приводит к образованию высокомолекулярных продуктов поликонденсации, и молекулярный вес их повышается с увеличением концентрации катализатора, но лишь до определенного значения этой концентрации. Дальнейшее увеличение количества катализатора приводит к понижению молекулярного веса поли(хлорфенилен)этила, хотя и не столь резко выраженному, как в случае поликонденсации дихлорэтана с бензолом [3].

Помимо изучения закономерностей процесса поликонденсации 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом мы предприняли исследование строения продуктов этой реакции. Наиболее низкомолекулярным продуктом этой реакции может быть один из изомерных симметричных дихлордифенилэтанов

$$2ClC_6H_5 + ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} ClC_6H_4CH_2CH_2C_6H_4Cl + 2HCl.$$

Полученный нами низкомолекулярный продукт после двух перегонок под вакуумом кипел при 163—164° (3 мм) и представлял бесцветную жидкость. При сильном охлаждении она сильно загустевает и становится очень вязкой, но выделения кристаллов не наблюдалось.

Для выяснения строения симметричного дихлордифенилэтана мы подвергли его окислению и в результате получили только 4-хлорбензойную кислоту. Это указывает на то, что дихлорпроизводное дифенилэтана является, повидимому, в основном 4,4'-дихлордифенилэтаном. В литературе [6] указывается, что 4,4'-дихлордифенилэтан очень трудно переходит в кристаллическое состояние, причем никогда этот переход не бывает полным, несмотря на тщательную перегонку и отбор узкой фракции.

Для определения строения высокомолекулярных продуктов поликонденсации мы подвергли их деструктивному окислению, надеясь получить хлорбензолдикарбоновую кислоту, идентификация которой позволила бы определить положение алифатических мостиков $—CH_2CH_2—$ относительно хлора и друг друга. Анализ продуктов поликонденсации показал, что их состав отвечает составу элементарного звена $—C_6H_3ClCH_2CH_2—$.

Однако при деструктивном окислении продуктов поликонденсации хромовой смесью нам не удалось получить дикарбоновой кислоты, а главным продуктом окисления оказалась 4-хлорбензойная кислота, идентифицировавшаяся нами по температуре плавления, молекулярному весу, определенному титрованием щелочью, и по элементарному составу. Полученная нами 4-хлорбензойная кислота после очистки плавилась при 230—235°.

Деструктивное окисление марганцевокислым калием в кислой, нейтральной и щелочной среде также не привело к получению дикарбоновой кислоты. Таким образом, деструктивное окисление позволило определить положение только одного алифатического связующего мостика относительно атома хлора.

Мы попытались использовать для определения строения продуктов поликонденсации реакцию химической деструкции этих продуктов бензолом в присутствии хлористого алюминия. В качестве продуктов этой реакции можно было ожидать образования двух продуктов — 4-хлордифенилэтана (на основании результатов деструктивного окисления) и изомерного хлордифенилэтана, на основании строения которого можно было бы выяснить положение второго алифатического мостика. В результате химической деструкции был получен 4-хлордифенилэтан, идентифицированный по температуре плавления, и очень незначительное количество жидкого продукта, идентифицировать который не удалось.

На основании полученных результатов можно высказать некоторые предположения о строении этих продуктов. Доказано, что атом хлора находится в параположении к одному из связующих мостиков $—CH_2CH_2—$. Отсутствие ароматических дикарбоновых кислот в продуктах окисления позволяет предполагать, что второй алифатический мостик находится в ортоположении к атому хлора. Это предположение основывается на хорошо известном факте легкого разрушения ароматического кольца при окислении ароматических углеводородов, содержащих заместитель в ортоположении к алифатическому радикалу. В результате окисления таких соединений соответствующая ортозамещенная бензойная кислота или не получается совсем или выход ее очень незначителен. В пользу ортоположения второго соединительного мостика $—CH_2CH_2—$ по отношению к атому хлора говорит также и ориентирующее влияние атома хлора и первого алифатического заместителя. Известно, что при алкилировании в присутствии хлористого алюминия хлор направляет вступающий заместитель в орто- и параположения, а алифатический остаток направляет второй алифатический заместитель в метаположение. Так как низкомолекулярным продуктом реакции является симметричный парадихлордифенилэтан, то можно считать, что первый алифатический остаток вступает в параположение к хлору, а затем второй остаток вступает в ортопо-

ложение к атому хлора. Таким образом, можно принять, что наиболее вероятным строением элементарного звена является следующее:

$$Cl\text{-}C_6H_3\text{-}CH_2CH_2\text{—}$$

и продукт поликонденсации 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом может быть назван поли(1-хлорфенилен-2,4)этилом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом

Методика проведения опытов такая же, как описано ранее [2], с той разницей, что под вакуумом отгонялся только симметричный дихлордифенилэтан в пределах 120—180° (3 мм). Условия и результаты опытов показаны в табл. 3—4.

Таблица 3

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом
(Хлорбензол — 112,6 г; хлористый алюминий — 13,3 г; время — 4 часа)

№ опыта	Количество дихлорэтана в г	Получено в г		Концентрация бензольного раствора поли(хлорфенилен)этила в г на 100 мл	Удельная вязкость	Молекулярный вес поли(хлорфенилен)этила
		симм. дихлордифенилэтана	поли(хлорфенилен)этила			
1	49,5	27,0	30	1,982	0,0405	1570
2	59,0	23,7	49	3,432	0,0768	1720
3	79,0	16,5	82	3,975	0,115	2230
4	83,2	15,5	87	3,336	0,112	2580
5	90,3	12,5	94,5	3,131	0,116	2850
6	94,3	8,0	91	3,482	0,165	3640
7	95,6	7,5	82	3,506	0,163	3590
8	98,0	—	111*	3,388***	0,187	4250
9	112,6	—	136**	—	—	—
10	132,5	—	142,5**	—	—	—

* 33,4 г растворимого в бензоле продукта поликонденсации и 77,6 г нерастворимого в бензоле трехмерного продукта.
** Трехмер.
*** Для растворимого продукта поликонденсации.

Анализ растворимого продукта поликонденсации

Найдено %: C 69,71; 69,66; H 5,04; 5,06; Cl 25,51; 25,41
C_8H_7Cl. Вычислено %: C 69,33; H 5,09; Cl 25,58

Таблица 4

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом
(Хлорбензол — 112,6 г; 1,2-дихлорэтан — 83,2 г)

№ опыта	Количество хлористого алюминия в г	Получено в г		Концентрация бензольного раствора поли(хлорфенилен)этила в г на 100 мл	Удельная вязкость	Молекулярный вес поли(хлорфенилен)этила
		симм. дихлордифенилэтана	поли(хлорфенилен)этила			
11	1,33	1,0	—	—	—	—
12	2,66	3,5	79,0	3,312	0,102	2380
13	3,99	3,0	78,0	3,476	0,138	3050
14	5,30	16,0	81,5	3,036	0,116	2930
15	6,65	11,0	73,2	3,833	0,158	3180
16	8,00	9,5	83,4	3,810	0,133	2680
17	9,31	7,0	85,4	3,474	0,142	2850
18	10,70	5,5	94,5	3,047	0,095	2390
19	12,00	7,1	84,3	4,993	0,175	2700

Окисление продуктов поликонденсации

Окисление симметричного дихлордифенилэтана. 10 г симметричного дихлордифенилэтана кипятят в колбе с обратным холодильником с 280 мл азотной кислоты (уд. вес 1,1) в течение 10—11 час. Затем прибавляют 20—25%-ный раствор щелочи до щелочной реакции и при кипячении прибавляют 18 г марганцевокислого калия порциями по 2 г в течение 8—10 час. Прибавлением метилового спирта удаляют избыток марганцевокислого калия и фильтруют на воронке с отсасыванием. Фильтрат подкисляют до кислой реакции на конго и отфильтровывают выпавшую кислоту. После перекристаллизации из воды кислота плавится при 217—218°.

Найдено: M 145,4; 143,2.
$C_7H_5O_2Cl$. Вычислено: M 156,6

Деструктивное окисление продуктов поликонденсации

20 г продукта поликонденсации 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом, 200 г двухромокислого калия, 600 мл воды и 150 г серной кислоты кипятят в течение 80 час., выливают в 2—3-кратный объем воды и отфильтровывают выпавший осадок. Осадок обрабатывают 10%-ным раствором аммиака и фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго, отфильтровывают выделившуюся кислоту, промывают небольшим количеством воды и сушат в вакуум-эксикаторе. Во время окисления в обратном холодильнике собирается белое вещество, оказавшееся идентичным продукту, выделенному обработкой реакционной смеси. После перекристаллизации из воды получена кислота с т. пл. 230—235°.

Найдено: M 150,0; 148,6; 147,5
$C_7H_5O_2Cl$. Вычислено: M 156,6
Найдено %: C 53,85; 53,69; H 3,25; 3,28
$C_7H_5O_2Cl$. Вычислено %: C 53,69 H 3,22

Деструкция продуктов поликонденсации бензолом

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 20 г продукта поликонденсации дихлорэтана с хлорбензолом (мол. вес 3150), 20 г хлористого алюминия и 200 мл бензола. Смесь кипятят на водяной бане 5 час., после чего разлагают разбавленной соляной кислотой и обрабатывают, как обычно. В результате фракционирования под уменьшенным давлением получают 2 г фракции с т. кип. 150—200° (3 мм). Эта фракция застыла и после перекристаллизации из спирта плавилась при 49°, что совпадает с температурой плавления *p*-хлордифенилэтана [7].

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс поликонденсации 1,2-дихлорэтана хлорбензолом и определены основные закономерности этого процесса.
2. Найдено, что введение атома хлора в бензольное ядро затрудняет образование трехмерных продуктов поликонденсации.
3. Изучен продукт поликонденсации и высказаны соображения о его строении.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, ДАН 56, 169 (1947).
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 5, 596.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1,172.
4. В. В. Коршак, Химия высокомол. соединений Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
5. Методы высокомолекулярной органической химии, т. I. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 472.
6. H. Meyer, A. Hofmann, Monatsh. 38, 161 (1917); R. L. Datta, F. V. Fernandes, J. Am. Chem. Soc. 38, 1809, (1916).
7. F. Bergmann, J. Weizman, D. Schapiro, J. org. Chem., 9, 408 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

В. В. КОРШАК, Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Т. А. СОБОЛЕВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 72. ОБ ОБРАЗОВАНИИ ТРЕХМЕРА ПРИ РЕАКЦИИ ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА С ДИГАЛОИДАЛКАНАМИ

Исследование реакции переарилирования 1,2-дифенилэтана [1], также как и поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом [2, 3], показало, что на определенном этапе происходит образование трехмерного продукта в результате «сшивания» цепей ранее образовавшегося линейного полимера. На основании рассмотрения полученных результатов двумя из нас высказано предположение, что образование трехмерного продукта при переарилировании 1,2-дифенилэтана происходит за счет сшивания в трехмерную сетку в первую очередь наиболее длинных молекул, в результате чего молекулярный вес остающегося растворимого полифениленэтила понижается [4].

Поскольку реакция образования трехмерных полимеров представляет значительный интерес как процесс, широко применяемый в различных областях химии полимеров, например при вулканизации каучука, превращении резола в резит и др., то мы исследовали некоторые закономерности этого процесса на примере реакции полифениленэтила с некоторыми дигалоидалканами. Ранее было показано, что поликонденсация бензола с 1,2-дихлорэтаном, особенно легко при избытке последнего, приводит к образованию трехмерных продуктов, не растворимых в бензоле и других растворителях [2, 3]. На этом основании можно было ожидать, что полифениленэтил при взаимодействии с различными дигалоидалканами в присутствии хлористого алюминия будет образовывать трехмерные продукты в результате образования поперечных связей между линейными молекулами полифениленэтила.

Исходный полифениленэтил, с которым производилась вся работа, представлял собой искусственно приготовленную смесь двух образцов отдельно полученного полифениленэтила, синтез и очистка которого проводились по ранее описанной методике [2, 3]. Первый образец полифениленэтила имел молекулярный вес, определенный по вязкости 3%-ного бензольного раствора, равный 11 470, второй образец имел молекулярный вес 2140; молекулярный вес смеси оказался равным 5930.

В качестве «сшивающих» агентов были взяты следующие дигалоидалканы: бромистый метилен, 1,2-дибромэтан, 1,3-хлорбромпропан, 1,4-дибромбутан и 1,6-дибромгексан. Бромиды были взяты потому, что они имеют более высокие температуры кипения по сравнению с соответствующими хлоридами, что уменьшало потери галоидопроизводных в процессе реакции.

Реакция полифениленэтила с перечисленными дигалоидалканами проводилась при различных концентрациях последних. В качестве катализатора применялся хлористый алюминий (безводный) в количестве 0,9 моля на моль взятого дигалоидопроизводного. Продолжительность и температура реакции были во всех опытах постоянными (120° и 3 часа). Реакционную массу обрабатывали разбавленной соляной кислотой и затем бензолом. Нерастворимый трехмер отфильтровывали и промывали

Таблица 1

Взаимодействие полифениленэтила с дигалоидалканами

Наименование дигалоидалкана	Количество дигалоидалкана на основомоль полифениленэтила в мол. %	Получено в % от исходного		Молекулярный вес выделенного растворимого полифениленэтила
		нерастворимого трехмерного полифениленэтила	растворимого полифениленэтила	
Бромистый метилен	2,15	16,4	83,4	6290
	6,45	15,3	82,6	5120
	8,60	20,0	80,5	3120
1,2-Дибромэтан	2,15	15,8	76,8	5610
	4,30	24,7	68,0	5700
	8,60	24,0	65,4	5580
	12,90	35,8	61,8	2230
1,3-Хлорбромпропан	2,15	16,7	81,2	5400
	4,30	18,8	80,0	5170
	12,90	19,8	76,4	3110
1,4-Дибромбутан	2,15	4,9	84,6	6100
	6,45	6,7	79,3	5560
	8,60	9,8	71,4	5150
	12,90	15,6	81,6	4420
1,5 Дибромгексан	2,15	4,0	90,2	5810
	4,30	12,2	81,4	5110
	8,60	16,2	79,1	4670
	12,90	26,4	73,0	4110

бензолом до полного удаления растворимых в бензоле продуктов. Оставшийся на фильтре трехмер высушивали и взвешивали. Растворимый полифениленэтил выделяли из бензольного раствора, отгоняя растворитель, а остаток высушивали до постоянного веса. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, при нагревании полифениленэтила с дигалоидалканами в присутствии безводного хлористого алюминия происходит образование нерастворимого трехмерного продукта, количество которого зависит как от природы взятого в реакцию дигалоидопроизводного, так и от количества последнего. Если расположить исследованные дибромиды в порядке возрастания количества трехмера, образующегося при применении равных количеств дигалогенида, то получится следующий ряд: 1,4-дибромбутан, 1,3-хлорбромпропан, 1,6-дибромгексан, бромистый метилен, 1,2-дибромэтан.

Наименее активными «сшивающими» агентами являются 1,4-дибромбутан и 1,3-хлорбромпропан, так как в их присутствии выход трехмера получается наименьшим. Это обстоятельство нельзя не поставить в связь со способностью этих бромидов образовывать с бензолом и его гомологами тетралиновые и гидринденовые группировки. В результате этого количество дибромида, идущее на «сшивание» полифениленэтила, значительно уменьшается, что и приводит к снижению выхода трехмера. Остальные исследованные нами дибромиды не склонны к образованию циклов вследствие стереохимических препятствий и поэтому в их присутствии выходы трехмера возрастают. Выход трехмера зависит также и от количества сшивающего агента, как это видно из данных табл. 1. С увеличением количества сшивающего агента выход трехмера закономерно возрастает во всех случаях.

Молекулярный вес полифениленэтила, не вступившего в реакцию, сначала изменяется незначительно, и только тогда, когда количество сшивающего агента превысит 8 мол. %, отмечается заметное падение молекулярного веса растворимого полимера. Это, очевидно, связано с тем, что реакция сшивания протекает в два этапа. На первом этапе происходит образование поперечных связей между небольшим числом линейных молекул (двумя, тремя и т. д.):

$$2 ⬡ CH_2CH_2 \ldots ⬡ CH_2CH_2 ⬡ CH_2CH_2 \ldots$$

$$\ldots ⬡ + (CH_2)_n X_2 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$⬡ CH_2CH_2 \ldots ⬡ CH_2CH_2 ⬡ CH_2CH_2 \ldots ⬡$$

$$\longrightarrow \qquad | (CH_2)_n | \qquad + 2HX$$

$$⬡ CH_2CH_2 \ldots ⬡ CH_2CH_2 ⬡ CH_2CH_2 \ldots ⬡$$

В результате этого возникают главным образом разветвленные молекулы, которые до определенного этапа сохраняют растворимость в бензоле. При образовании таких разветвленных молекул происходит даже увеличение молекулярного веса и это компенсирует то падение молекулярного веса, которое имеет место ввиду повышенного расхода более длинных молекул полифениленэтила.

Такие разветвленные молекулы далее превращаются в трехмерные и теряют способность растворяться в бензоле; это можно изобразить следующим образом:

$$m ⬡ CH_2CH_2 ⬡ CH_2CH_2 \ldots ⬡ CH_2CH_2 \ldots$$

$$\ldots ⬡ CH_2CH_2 ⬡ + p\,(CH_2)_nX_2 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$⬡ CH_2CH_2 ⬡ CH_2CH_2 \ldots ⬡ CH_2CH_2 ⬡$$

$$| (CH_2)_n |$$

$$\longrightarrow ⬡ CH_2CH_2 ⬡ CH_2CH_2 \ldots ⬡ CH_2CH_2 ⬡$$

$$| (CH_2)_n |$$

$$⬡ CH_2CH_2 ⬡ CH_2CH_2 \ldots ⬡ CH_2CH_2 ⬡$$

$$| (CH_2)_n |$$

Таким образом, между разветвленными молекулами и трехмерными нет принципиальной разницы. Отличие заключается лишь в количестве поперечных связей и линейных цепей, соединенных вместе.

Как легко увидеть из данных табл. 1, при применении сшивающего агента в количестве большем, чем 8%, происходит значительное падение молекулярного веса не вступившего в реакцию растворимого полифениленэтила. Особенно значительное падение молекулярного веса имеет место при реакции с 1,2-дибромэтаном, несколько меньше — с бромистым метиленом и 1,3-хлорбромпропаном и еще меньше с остальными дибромидами. В случае 1,2-дибромэтана оставшийся растворимый полифенилен-

этил практически не содержит высокомолекулярной фракции и представляет один лишь низкомолекулярный полифениленэтил, взятый в реакцию в виде составной части исходной смеси. Следовательно, в этом случае более высокомолекулярная часть исходной смеси практически полностью превращается в трехмер. В реакциях с другими дибромидами эта особенность реакции проявляется менее ярко, но и в остальных случаях достаточно ясно видно значительное падение молекулярного веса, показывающее бо́льшую реакционную способность в этой реакции более высокомолекулярного полифениленэтила.

Нужно подчеркнуть, что исходная смесь полимеров содержала ~60% низкомолекулярного полифениленэтила с молекулярным весом 2140 и ~40% высокомолекулярного полифениленэтила с молекулярным весом 11 470, а полифениленэтил, выделенный после реакции с 1,2-дибромэтаном в количестве 61,8% от всей исходной смеси, имел молекулярный вес 2230, т. е. представлял в сущности почти чистый низкомолекулярный компонент смеси, взятой в реакцию, вернувшийся почти без потерь. Такое резкое отличие в реакционной способности полифениленэтила различного молекулярного веса определяется различной вероятностью вступления в реакцию полимеров различного молекулярного веса, как это не трудно показать при помощи следующих рассуждений. Если y — количество сшивающего агента в мол. % на основомоль полимера; x — коэффициент полимеризации исследуемого полимера; a — количество сшивок, приходящееся на каждую макромолекулу полимера; $б$ — количество сшивок на каждое звено в молекуле полимера, то тогда:

$$б = \frac{y}{100}$$

и, следовательно,

$$a = б \cdot x = \frac{y \cdot x}{100}.$$

Пользуясь этим выражением, легко подсчитать, как изменяется число сшивок, т. е. поперечных связей между отдельными макромолекулами в зависимости от коэффициента полимеризации исходного полимера и количества сшивающего агента, выраженного в молярных процентах на один основомоль (звено) полимера. Результаты этого подсчета приведены в табл. 2.

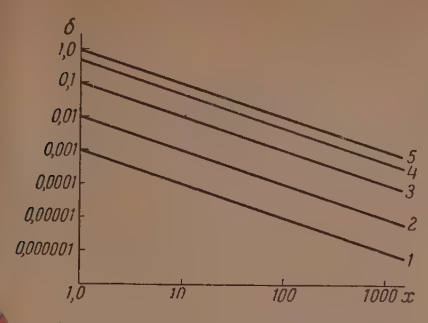
Таблица 2

Число поперечных связей (сшивок), приходящееся на каждую макромолекулу полимера в зависимости от коэффициента полимеризации полимера и количества сшивающего агента

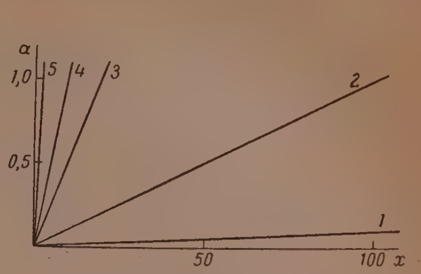
x	y в мол. % на основомоль.						
	100	50	10	5	1	0,1	0,01
1	1,0	0,5	0,1	0,05	0,01	0,001	0,0001
10	10,0	5,0	1,0	0,5	0,1	0,01	0,001
50	50,0	25,0	5,0	2,5	0,5	0,05	0,005
100	100,0	50,0	10,0	5,0	1,0	0,1	0,01
500	500,0	250,0	50,0	25,0	5,0	0,5	0.05
1 000	1000,0	500,0	100,0	50,0	10,0	1,0	0,1
10 000	10000,0	5000,0	1000,0	500,0	100,0	10,0	1,0

На фиг. 1 показано графически, как изменяется число сшивок, приходящееся на каждое звено полимера, в зависимости от коэффициента полимеризации при различных количествах сшивающего агента, выраженных в молярных процентах по отношению к молекулярному весу

полимера, взятого в реакцию. Из фиг. 1 видно, как быстро падает число сшивок с увеличением коэффициента полимеризации.

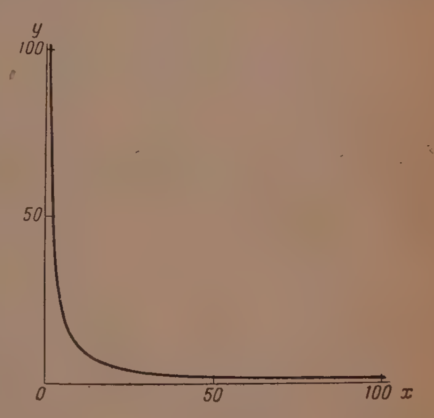


Фиг. 1. Число сшивок, приходящихся на звено полимера, в зависимости от концентрации сшивающего агента и молекулярного веса полимера: *1*—y'=0,1; *2* —y'= 1; *3* — y'= 10; *4*— y'= 50; *5* — y'= 100



Фиг. 2. Число сшивок, приходящихся на макромолекулу, в зависимости от концентрации сшивающего агента и молекулярного веса полимера: *1*—y=0,1; *2* — y = 1; *3* — y = 5; *4* — y = 10; *5* — y = 50

Увеличение количества сшивающего агента приводит к тому, что число поперечных связей между макромолекулами быстро возрастает, как это легко увидеть из фиг. 2, которая построена на основании данных табл. 2. В этом случае также отчетливо заметно, что величина молекулярного веса полимера играет существенную роль и число сшивок возрастает по мере роста молекулярного веса или, что то же, коэффициента полимеризации.



Фиг. 3. Концентрация сшивающего агента, необходимая для образования одной связи между макромолекулами в зависимости от молекулярного веса полимера

С ростом молекулярного веса или при увеличении коэффициента полимеризации резко падает количество сшивающего агента, которое необходимо для образования одной связи каждой макромолекулы полимера, что уже достаточно для превращения всей массы в одну сплошную макромолекулу, т. е. для превращения в трехмер. На фиг. 3 показано графически, как изменяется количество сшивающего агента, необходимое для образования одной связи между макромолекулами в зависимости от коэффициента полимеризации полимера, превращаемого в трехмер.

На основании этих соображений можно сделать вывод, что с ростом молекулярного веса возрастает вероятность вступления в реакцию со сшивающим агентом. Следовательно, если имеется смесь молекул различной величины, и эта смесь подвергается действию сшивающего агента, то в первую очередь вступят в реакцию более длинные молекулы. Молекулы, вступившие в реакцию, окажутся связанными поперечными связями и на определенном этапе процесса превратятся в трехмер. Если реакция проходит в таких условиях, когда количество сшивающего агента недостаточно для того, чтобы ввести в реакцию и превратить в трехмер всю реакционную массу, то оставшаяся часть будет содержать более короткие молекулы. Этот вывод, основанный на теоретических

соображениях, полностью подтверждается экспериментально, как это видно из изложенных выше результатов исследования реакции полифениленэтила с дигалоидопроизводными.

Интересно отметить ту аналогию, какая имеется между поведением макромолекул различной длины в только что рассмотренной реакции образования трехмера и в реакции деструкции высокомолекулярных соединений, где также в первую очередь оказываются склонными к изменению макромолекулы наибольшей длины, как это было показано на ряде примеров. Так, двое из нас, изучая деструкцию полифениленэтила, показали, что в первую очередь при действии бензола деструктируются наиболее длинные молекулы [5]. Один из нас совместно с Замятиной [6] сделал такое же наблюдение при деструкции полиамидов адипиновой кислотой или гексаметилендиамином. Такие же результаты были получены одним из нас совместно с Голубевым [7], а также с Виноградовой [8] при изучении деструкции полиэфиров под влиянием адипиновой кислоты или цетилового спирта.

Теоретическое обоснование этой особенности процесса химической деструкции высокомолекулярных соединений было дано одним из нас на основе статистических соображений [9—14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция между полифениленэтилом и дигалоидопроизводными проводилась по следующей методике. В пробирку помещали 5 г полифениленэтила, полученного смешением ~40% полифениленэтила с молекулярным весом 11470 и ~60% полифениленэтила с молекулярным весом 2140. Затем туда же вносили отвешенное количество дигалоидалкана и хлори-

Таблица 3

Условия опытов и результаты реакции полифениленэтила с дибромидами

Наименование дигалоидалкана	Количество дигалоидалкана в г	Количество хлористого алюминия в г	Выделено после реакции в г: растворимого полифениленэтила	Выделено после реакции в г: нерастворимого полифениленэтила	Свойства растворимого полифениленэтила: удельная вязкость 3%-ного раствора в бензоле	Свойства растворимого полифениленэтила: молекулярный вес
Бромистый метилен	0,18	0,12	4,172	0,882	0,327	6290
	0,54	0,38	4,132	0,765	0,266	5120
	0,72	0,50	4,025	1,001	0,162	3120
1,2-Дибромэтан	0,19	0,12	3,882	0,791	0,292	5610
	0,39	0,25	3,401	1,235	0,296	5700
	0,78	0,50	3,270	1,202	0,290	5580
	1,17	0,75	3,092	1,790	0,116	2230
1,3-Хлорбромпропан	0,16	0,12	4,062	0,940	0,281	5400
	0,32	0,25	4,001	0,835	0,269	5170
	0,96	0,75	3,820	0,992	0,162	3110
1,4-Дибромбутан	0,22	0,12	4,230	0,245	0,318	6100
	0,68	0,38	3,965	0,335	0,289	5560
	0,90	0,50	3,572	0,492	0,268	5150
	1,35	0,75	4,081	0,780	0,230	4420
1,6-Дибромгексан	0,25	0,12	4,512	0,202	0,302	5810
	0,50	0,25	4,070	0,610	0,266	5110
	1,00	0,50	3,955	1,321	0,243	4670
	1,50	0,75	3,651	0,819	0,214	4110

стого алюминия, закрывали пробкой с хлоркальциевой трубкой и помещали в баню со сплавом Вуда, в которой поддерживалась температура 120°. Постоянство температуры обеспечивалось применением реле и контактного термометра.

Нагревание реакционной смеси продолжали 3 часа, после чего к содержимому пробирки прибавляли разбавленную соляную кислоту и бензол. Жидкость сливали в колбу и туда же количественно переносили содержимое пробирки, применяя для растворения продуктов бензол. Смесь, состоящую из бензольного раствора полифениленэтила, водного слоя и нерастворимого трехмера, фильтровали через взвешенный тигель с пористым стеклянным дном и промывали осадок на фильтре бензолом до тех пор, пока бензол не переставал окрашиваться. Фильтр с осадком сушили при 150—170° до постоянного веса, и взвешиванием определяли количество нерастворимого полимера.

Фильтрат разделяли в делительной воронке, и бензольный слой промывали водой до нейтральной реакции, затем его сушили хлористым кальцием, фильтровали, промывали хлористый кальций сухим бензолом и последний присоединяли к основному фильтрату. Большую часть бензола отгоняли, а остаток освобождали от бензола нагреванием до постоянного веса при 150—170°.

Количества взятых в реакцию веществ и результаты опытов приведены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция полифениленэтила с различными дигалоидалканами в присутствии безводного хлористого алюминия, приводящая к образованию трехмерных продуктов.

2. Экспериментально установлено, что при образовании трехмерных продуктов из искусственно составленной смеси полифениленэтилов различного молекулярного веса на образование трехмера в первую очередь расходуется более высокомолекулярная часть смеси полимеров.

3. Показано, что при превращении линейного полимера в трехмерный вероятность «сшивки» макромолекул возрастает с увеличением их молекулярного веса.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, ДАН 70, 625 (1950).
2. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, ДАН 56, 169 (1947).
3. Г. С. Колесников, А. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 5, 536.
4. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, В сб. «Проблемы механизма органических реакций», Изд. АН УССР, Киев. 1953.
5. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, В сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 44.
6. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН 1945, № 6, 609.
7. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН 1949, № 4, 379.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 6, 756.
9. В. В. Коршак, ДАН 64, 525 (1949); Изв. АН СССР, ОХН 1950, № 5.
10. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина, В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 7.
11. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 6, 753.
12. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 307.
13. В. В. Коршак, Усп. хим. 21, 146 (1952).
14. Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 495.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 73. О НЕКОТОРЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДАХ

В одном из предыдущих сообщений нами были описаны системы смешанных полиамидов, образованные из двух солей гексаметилендиамина со следующими кислотами: янтарной, адипиновой, пробковой, азелаиновой или себациновой [1].

Исследование полученных нами систем смешанных полиамидов показало, что имеется определенная зависимость между их свойствами и содержанием того или другого из исходных веществ. Смешанные полиамиды имеют более низкую температуру плавления, чем полиамиды из одной какой-либо соли. Минимум температуры плавления у всех исследованных систем приходится на полиамид, содержащий 60 мол.% кислоты с бо́льшим числом метиленовых групп. Было найдено также линейное изменение температур плавления полиамидов в зависимости от содержания амидных связей в цепи макромолекулы. Это позволило вычислить количество амидных групп, которые по чисто стереохимическим причинам не могут образовывать водородные связи, результатом чего являются более низкие температуры плавления смешанных полиамидов и более высокая их растворимость в органических растворителях по сравнению с однородными полиамидами, полученными из одной соли.

Было весьма интересно выяснить, в какой мере сохраняются эти зависимости при замене одной из солей на аминокислоту. С этой целью нами были исследованы системы, содержащие ε-капролактам и соль гексаметилендиамина с одной из следующих кислот: адипиновой, азелаиновой или себациновой. Из этих систем в литературе описана система, состоящая из гексаметилендиаминадипината и ε-капролактам, которая была исследована Катлиным, Кзервиным и Уиллсем [2]. Полученная нами кривая температур плавления для этой системы совпадает с литературными данными.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Реакция проводилась по ранее описанной методике [1]. Смесь исходных веществ нагревалась в реакционных пробирках при температуре от 200 до 250° в атмосфере азота, тщательно очищенного от кислорода, в течение 6 час. (0,5 часа при 200°, 0,5 часа при 220° и 5 час. при 250°).

Исходные вещества

Исходные дикарбоновые кислоты очищали не менее двух раз перекристаллизацией из воды. В случае азелаиновой и себациновой кислот при первой перекристаллизации к кипящему раствору прибавляли небольшое количество перманганата калия для окисления маслянистых

примесей. Чистоту кислот проверяли титрованием 0,02 N раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Для опытов применяли: адипиновую кислоту с т. пл. 152,5° (по литературным данным т. пл. 153° [3]), азелаиновую кислоту с т. пл. 106° (по литературным данным т. пл. 106,5° [4]), себациновую кислоту с т. пл. 134° (по литературным данным т. пл. 134,5° [5]).

Гексаметилендиамин очищали двукратной перегонкой в вакууме в атмосфере азота, причем к диамину добавляли 5—10% едкого натра или 5% металлического натрия (хотя это увеличивает потери диамина, но зато получается более чистый продукт). Перегоняющийся жидкий диамин собирался в приемник, охлаждаемый извне смесью снега с солью. Быстрое охлаждение и затвердевание диамина способствуют получению продукта, значительно более чистого, чем в том случае, когда диамин находится продолжительное время в расплавленном состоянии. Такой диамин может храниться более продолжительное время, не изменяясь. Температура плавления диамина 42°; т. кип. 100° (20 мм) (по литературным данным т. пл. 42° [6]). Капролактам очищался перегонкой; т. пл. 68° (по литературным данным т. пл. 68—70° [7]).

Как было показано одним из нас совместно с Рафиковым [8] и Голубевым [9], молекулярный вес полиамидов, получаемых в результате поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами, весьма сильно падает при наличии избытка диамина или дикарбоновой кислоты. Поэтому наиболее высокомолекулярные полиамиды могут быть получены лишь при строго эквивалентном соотношении диамина и дикарбоновой кислоты. Наиболее простым и надежным способом применения исходных веществ в эквимолекулярном соотношении является предварительное приготовление средних солей, так как все дикарбоновые кислоты, кроме щавелевой, легко образуют средние соли с гексаметилендиамином [10].

Для приготовления солей навеску кислоты растворяют при нагревании в 80%-ном этиловом спирте. В полученный горячий раствор осторожно при перемешивании, чтобы избежать вскипания, добавляют эквивалентное количество гексаметилендиамина (и еще 5% избытка), либо в расплавленном состоянии, либо, еще лучше, в виде раствора в 80%-ном этиловом спирте. Кипящий раствор соли быстро фильтруют через стеклянный фильтр и дают охладиться. Выкристаллизовавшуюся соль отсасывают и перекристаллизовывают еще раз из 80%-ного этилового спирта. После отсасывания кристаллов последние быстро промывают на фильтре 96%-ным этиловым спиртом, отсасывают возможно лучше и сушат на воздухе. Быстрое промывание необходимо вследствие того, что при слишком продолжительном промывании наблюдается экстрагирование диамина и соль получается кислой. Необходимо возможно полно отсасывать соль для удаления промывного спирта, так как если в соли остается спирт, то при высушивании происходит окисление соли на воздухе. Также очень легко окисляются и спиртовые растворы солей, почему не рекомендуется оставлять их на ночь. Общее количество растворителя при получении солей составляет 500 мл на 200 г исходной кислоты и 500 мл на 300 г сырой соли при вторичной кристаллизации.

При применении более разбавленного спирта увеличиваются потери соли, которая лучше растворима в воде, чем в спирте, а при употреблении 95%-ного этилового спирта соль получается окрашенной в желтоватый цвет, вероятно, вследствие более интенсивного окисления таких растворов на воздухе. Избыток свободной кислоты в солях определяли титрованием 0,02 N раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Соль должна быть нейтральной.

Применяли для реакции: гексаметилендиаммонийадипинат (АГ) с т. пл. 190,8—191°, гексаметилендиаммонийсебацинат (СГ) с т. пл. 174°, гексаметилендиаммонийазелаинат (АзГ), содержащий две молекулы кри-

сталлизационной воды, с т. пл. 102° (в запаянном капилляре). Гексаметилендиаммонийазелаинат может быть получен без кристаллизационной воды в виде мелких кристаллов с т. пл. 148°.

Полученные результаты

Полученные нами смешанные полиамиды содержали различное количество остатков ε-аминокапроновой кислоты, гексаметилендиамина, а также одной из следующих дикарбоновых кислот: адипиновой, азелаиновой или себациновой, в соответствии с тем, какое количество исходных веществ было взято для получения данного образца. У полученных продуктов определяли температуры плавления по способу, описанному ранее [1], а также вязкость 0,5%-ных растворов в крезоле и растворимость в спирте и других растворителях. Средний молекулярный вес полученных продуктов составляет ~15 000. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Температуры плавления смешанных полиамидов

Соотношение исходных веществ в мол.**	Наименование исходных веществ *		
	АГ/Кл	АзГ/Кл	СГ/Кл
1/0	250—252	205—208	210—212
0,8/0,2	220—225	180—187	195—200
0,6/0,4	190—196	155—160	178—185
0,5/0,5	180—190	135—140	170—174
0,4/0,6	170—177	130—135	160—165
0,2/0,8	165—173	135—140	153—158
0,1/0,9	174—177	175—178	160—168
0/1	215—217	215—217	215—217

* Сокращения обозначают: А—адипиновая кислота; Аз—азелаиновая кислота; С—себациновая кислота; Г—гексаметилендиамин; Кл—капролактам.

** Соотношения указаны в молях; в числителе и знаменателе указаны те же соли, которые указаны в числителе и знаменателе соответственно в графе «Наименование исходных веществ».

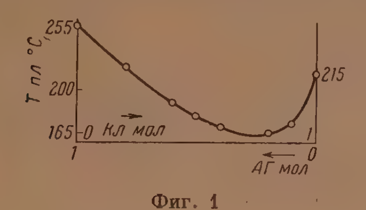
ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На фиг. 1, 2 и 3 показано изменение температур плавления полученных нами бинарных систем в зависимости от изменения количественного состава полимеров.

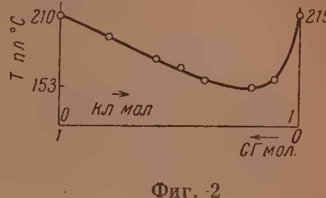
Как видно из этих фигур, с изменением количественного состава полимеров изменяются их температуры плавления и другие свойства. Температура плавления у смешанных полиамидов ниже, чем у полиамидов, полученных из одного исходного компонента. С увеличением количества второго компонента температура плавления понижается и проходит через минимум, который приходится на продукт с содержанием 0,8 мол. капролактама. Интересно отметить, что это количество равно ~60 вес.% капролактама в продукте, т. е. приблизительно совпадает с тем, что мы нашли в случае двухкомпонентных систем из солей дикарбоновых кислот, где также минимум температуры плавления приходился на продукт, содержавший ~60 вес.% одного из компонентов в молекуле [1].

Значения минимальных температур во всех случаях различны, причем наименьшее значение получено для системы АзГ-Кл и равно 130°, тогда

как для системы АГ-Кл это будет 165°, а для системы СГ-Кл 153°. Таким образом, можно отметить, что с увеличением длины цепи дикарбоновой кислоты величина минимальной температуры плавления понижается, что видно из сравнения систем, содержащих адипиновую и себациновую кислоты. Вместе с этим имеется аномалия в отношении кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле, как это видно на примере азелаиновой кислоты, имеющей наименьшую температуру плавления. Это можно объяснить меньшими возможностями для образования водородных связей в случае нечетных кислот, как это было нами показано ранее [1].

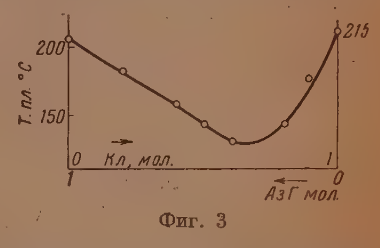


Фиг. 1



Фиг. 2

Все полученные нами полиамиды хорошо растворимы в крезоле, многие из них растворяются при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольве и хуже—в этилцеллозольве, однако при охлаждении эти растворы сразу желатинируют. В циклогексаноне, хлороформе и бензоле все они не растворимы. Лучше всего растворимы продукты системы АзГ-Кл, затем СГ-Кл и АГ-Кл. Внутри каждой системы лучшей растворимостью обладают продукты с наименьшей температурой плавления.



Фиг. 3

Изменение свойств смешанных полиамидов в случае исследованных нами систем можно объяснить, исходя из возможности образования большего или меньшего количества водородных связей. Полиамиды можно рассматривать как систему полиэтилена, содержащего, наряду с метиленовыми группами, также большее или меньшее количество амидных групп, которые, благодаря образованию водородных связей, приводят к повышению температуры плавления и механической прочности в первом приближении в степени, прямо пропорциональной количеству водородных связей, выраженному в процентах [1].

В смешанных полиамидах не все амидные группы могут образовывать водородные связи одинаковой прочности вследствие чисто пространственных причин, а именно невозможности сблизиться на расстояние, равное ~2,7Å. Поэтому присутствие того или иного количества амидных групп оказывает влияние на свойства полиамидов лишь в той мере, в какой эти амидные группы способны образовывать водородные связи с такими же группами соседних макромолекул полиамида. Отметим попутно, что, согласно данным Михайлова [11], образование внутримолекулярных водородных связей не отражается на температуре плавления, но снижает механическую прочность.

Как видно из нижеприведенной схемы, в случае смешанного полиамида из соли АГ и капролактама, взятых в соотношении 2 : 3, не все амидные группы способны образовать водородные связи:

— Кл — А — Г — Кл — А — Г — Кл —

— Кл — Кл — А — Г — Кл — А — Г —

— Кл — Кл — Кл — А — Г — А — Г —

Если изобразить пунктиром водородные связи между амидными группами, показав число атомов главной цепи в остатке каждой молекулы, входящей в состав макромолекулы смешанного полиамида, то получится следующая картина:

```
— 7 — 6 — 8 — 7 — 6 — 8 — 7 —
      :           :         :
      :           :         :
— 7 — 7 — 6 — 8 — 7 — 6 — 8 —
      :               :   :   :
      :               :   :   :
— 7 — 7 — 7 — 6 — 8 — 6 — 8 —
```

Как видно из этой схемы, значительная часть амидных групп не может образовывать водородные связи с амидными группами соседних макромолекул, что и является причиной понижения температуры плавления и повышения растворимости смешанных полиамидов.

Для сравнения мы приводим ниже схемы образования водородных связей между амидными группами в однородных полиамидах, образованных из соли АГ [I] и капролактама [II]

```
— 6 — 8 — 6 — 8 — 6 — 8 — 6 — 8 —      — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 —
  :   :   :   :   :   :   :   :   :        :       :       :       :       :
  :   :   :   :   :   :   :   :   :        :       :       :       :       :
— 6 — 8 — 6 — 8 — 6 — 8 — 6 — 8 —      — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 —
  :   :   :   :   :   :   :   :   :        :       :       :       :       :
  :   :   :   :   :   :   :   :   :        :       :       :       :       :
— 6 — 8 — 6 — 8 — 6 — 8 — 6 — 8 —      — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 — 7 —
               (I)                                     (II)
```

Легко заметить, что в однородных полиамидах количество водородных связей между цепями макромолекул значительно больше, чем у смешанных. Интересно отметить большое отличие в количестве водородных связей, которое имеется в однородных полиамидах из соли АГ и капролактама и которое, очевидно, является причиной значительного отличия в температурах плавления, имеющегося между полигексаметиленадипинамидом (I) и поликапролактамом (II); первый плавится при температуре 250°, а второй —при 215°.

К вопросу о механизме реакции образования смешанных полиамидов

Реакция образования смешанных полиамидов, содержащих в своем составе остатки ε-аминокапроновой кислоты, в том случае, когда одним из исходных компонентов для их получения является лактам ε-аминокапроновой кислоты, является сложным процессом, включающим одновременно полимеризационные и поликонденсационные реакции. Удельный вес каждого из этих типов реакций на отдельных стадиях превращения значительно изменяется как в зависимости от времени, так и в не меньшей степени в зависимости от исходного состава реакционной смеси. В начальной стадии реакции имеет место одновременное протекание процесса полимеризации ε-капролактама и поликонденсации, взятой в качестве второго компонента соли гексаметилендиамина с дикарбоновой кислотой. Однако по мере углубления процесса роль реакции полимеризации, вследствие исчерпания исходного капролактама, становится все менее и менее значительной, в то время как роль поликонденсационного процесса все более и более возрастает и под конец становится доминирующей.

Полимеризация ε-капролактама, как известно [12], протекает в присутствии воды [13], кислот [14], аминов, спиртов и других веществ, име-

ющих подвижные атомы водорода [15], и представляет частный случай «гидролитической» полимеризации, как предложено обозначать реакции полимеризации циклических лактамов, циклических эфиров, альдегидов и кетонов и других соединений этих типов [16—19], в отличие от полимеризации непредельных соединений, которая протекает, в зависимости от строения исходного мономера и способа инициирования, то как «радикальная», то как «ионная» полимеризация [19].

Одним из примеров реакции гидролитической полимеризации является полимеризация ε-капролактама, протекающая в исследованном нами случае под влиянием активатора, которым является прибавляемая в качестве второго компонента соль гексаметилендиамина и дикарбоновой кислоты. Оба компонента, входящие в состав соли, способны вызывать полимеризацию ε-капролактама, начиная рост цепи макромолекулы по следующей схеме:

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + \underline{NH(CH_2)_5CO} \rightarrow H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_5NH_2$$

$$HOOC(CH_2)_4COOH + \underline{NH(CH_2)_5CO} \rightarrow HOOC(CH_2)_4CONH(CH_2)_5COOH$$

Получившиеся в результате этих реакций продукты соединения молекулы активатора с молекулой ε-капролактама вступают во взаимодействие со следующими молекулами ε-капролактама до исчерпания последних, образуя молекулы полимера по схеме:

$$H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_5NH_2 + x\,\underline{NH(CH_2)_5CO} \rightarrow H_2N(CH_2)_6NH\,[CO\,(CH_2)_5\,NH]_xH$$

$$HOOC(CH_2)_4CONH(CH_2)_5COOH + x\,\underline{NH(CH_2)_5CO} \rightarrow HOOC(CH_2)_4CO\,[NH(CH_2)_5CO]_xOH$$

Интересной особенностью образовавшегося полимера является то, что его макромолекулы имеют в качестве концевых групп остатки молекул активатора, использованного для полимеризации ε-капролактама.

Полимеризация капролактама под влиянием воды, которая образуется при поликонденсации солей гексаметилендиамина с дикарбоновыми кислотами, приводит в первом этапе к образованию ε-аминокапроновой кислоты, которая далее реагирует по вышеприведенной схеме, образуя полимер ε-капролактама по уравнению:

$$H_2O + \underline{NH\,(CH_2)_5CO} \rightarrow H_2N\,(CH_2)_5\,COOH$$

$$H_2N(CH_2)_5COOH + x\,\underline{NH(CH_2)_5CO} \rightarrow H\,[HN(CH_2)_5CO]_{x+1}OH$$

Однако роль реакции полимеризации под влиянием воды в исследованных нами реакциях, очевидно, невелика вследствие возможности быстрого удаления паров воды с током проходящего через реакционный сосуд азота.

Второй компонент, применяемый при получении смешанных полиамидов, это соль гексаметилендиамина с дикарбоновыми кислотами, в нашем случае — с адипиновой, азелаиновой или себациновой, превращается в полимер только в результате реакции поликонденсации, протекающей по схеме:

$$x\,H_2N(CH_2)_6NH_2 + x\ HOOC(CH_2)_4COOH \rightarrow H\,[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_xOH + (2x - 1)\,H_2O.$$

Как было показано одним из нас совместно с Рафиковым [20], фактором, благоприятствующим реакции поликонденсации солей диаминов с дикарбоновыми кислотами, является их линейное строение. Исследование адипиновокислого гексаметилендиамина показало, что он имеет линейное строение [20]. Подобного же мнения о строении этих солей придерживаются и другие ученые [21—24]. Недавно Шпитальным, Меос и Корецкой [25] было высказано предположение о возможности циклического строения солей диаминов с дикарбоновыми кислотами, однако ввиду полного отсутствия каких-либо экспериментальных данных в пользу такого предположения это нельзя считать доказанным.

Основным признаком, определяющим принципиальное отличие реакции полимеризации от реакции поликонденсации, является выделение низкомолекулярного продукта (воды, спирта и т. п.) и отсутствие этого в первом случае, что определяется природой реагирующих исходных веществ. Продукты реакции полимеризации ε-капролактама представляют некоторое своеобразие, так как они имеют на концах макромолекул функциональные группы — аминогруппу и карбоксильную группу, которые способны вступать во взаимодействие друг с другом и с подобными же группами у других молекул.

Благодаря этому полимеры ε-капролактама на любой стадии процесса легко вступают в поликонденсацию друг с другом, молекулами исходной соли дикарбоновой кислоты с гексаметилендиамином, а также с полиамидами, которые образовались в результате поликонденсации последней соли. Именно этот процесс поликонденсации, наряду с обменными реакциями, которые мы рассмотрим позднее, и является основной причиной того, что конечным продуктом всего превращения является смешанный полиамид, а не смесь двух полиамидов.

Одним из нас совместно с Бреслером, Павловой и Финогеновым [26] был подробно исследован смешанный полиамид, полученный при поликонденсации смеси, содержавшей 20% соли СГ, 40% соли АГ и 40% ε-капролактама. Фракционирование этого полиамида показало, что он является смешанным полиамидом, а не смесью различных полиамидов. Исследование функции распределения этого полиамида по молекулярным весам, проведенное при помощи ультрацентрифуги, показало полную однородность этого продукта.

Однородный состав смешанных полиамидов определяется, кроме того, наличием обменных реакций, которые приводят к «усреднению» состава образующихся макромолекул. Так, в той же работе [26] было показано, что при нагревании смеси двух фракций полиамидов с различным молекулярным весом образуется полиамид со средним молекулярным весом, отвечающим состоянию поликонденсационного равновесия в данных условиях. Большая роль обменных реакций в процессе поликонденсации как фактора, обеспечивающего усреднение составов образующихся макромолекул, была показана на большом числе других примеров реакции поликонденсации [27—29].

Способность макромолекул полиамидов к реакции друг с другом путем взаимодействия концевых амино- и карбоксильных групп должна быть достаточно велика, как это можно заключить из данных, полученных одним из нас совместно с Виноградовой [30], при изучении поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями, где основной реакцией, приводящей к образованию высокомолекулярных полиэфиров, оказалось взаимодействие молекул полиэфира друг с другом. Высокая реакционная способность макромолекул полиуретанов была показана одним из нас совместно с Грибовой [31] на примере реакции совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями.

На основании этих данных можно полагать, что и в реакции образования полиамидов основным путем образования больших макромолекул является взаимодействие друг с другом уже образовавшихся макро-

молекул полиамидов. Тогда, следовательно, в случае образования смешанных полиамидов последний этап реакции будет представлять поликонденсацию полиамидных макромолекул различной длины друг с другом, причем наиболее длинные макромолекулы, по своей величине значительно выходящие за средние размеры, будут разрушаться в первую очередь под действием деструктивных реакций, что приведет к образованию полимера с малой степенью полидисперсности, как это и наблюдается на самом деле [26].

ВЫВОДЫ

1. Исследованы бинарные системы смешанных полиамидов, образованные из капролактама и соли гексаметилендиамина с адипиновой, азелаиновой или себациновой кислотами.
2. Найдено, что исследованные системы имеют минимальную температуру плавления при содержании 80 мол.% ε-капролактама.
3. Предложен механизм реакции образования смешанных полиамидов для систем, содержащих ε-капролактам.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 10.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, № 1, 163.
2. W. E. Catlin, E. P. Czerwin, R. N. Willey J. Polymer Science **2**, 412 (1947).
3. G. Ciamician, P. Silber, Ber. **29**, 485 (1896).
4. C. Harries, C. Thieme, Ann. **343**, 360 (1905).
5. Voerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 272 (1904).
6. Th. Curtius, H. Clemme, J. prakt. Chem. **62**, 192 (1900).
7. O. Wallach, Ann. **313**, 345 (1900).
8. В. В. Коршак, и С. Р. Рафиков, ДАН **48**, 36 (1945).
9. В. В. Коршак и В. В. Голубев, Изв. АН ССР, ОХН **1946**, 186.
10. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ЖОХ **14**, 974 (1944).
11. Н. В. Михайлов, М. В. Нечаева и В. О. Клессман, В сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 265.
12. З. А. Роговин, Химия и технология искусственных волокон, Гизлегпром, М., 1952, стр. 622.
13. И. Л. Кнунянц, З. А. Роговин, Ю. Рымашевская и Э. Хаит, ЖОХ **17**, 987 (1947).
14. В. В. Голубев, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, 1947.
15. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 231
16. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, ДАН **78**, 1145 (1951).
17. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, ЖОХ **22**, 1173 (1952).
18. В. В. Коршак, И. А. Грибова и Н. Г. Матвеева, Усп. хим. **21**, 134 (1952).
19. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 184.
20. С. Р. Рафиков и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН **1944**, 432.
21. T. Lieser, H. Gehlen, M. Gehlen-Keller, Ann. **556**, 114 (1944).
22. R. Brill, Naturwiss. **29**, 220 (1941).
23. W. H. Carothers, Ам. пат. 2130947; Chem. Abstr. **32**, 9497 (1938).
24. F. Sommer, K. Weise, Z. anorg. Chem. **94**, 79 (1916).
25. А. С. Шпитальный, Е. А. Меос и А. И. Корецкая, ЖОХ **20**, 571 (1950).
26. С. Е. Бреслер, С. А. Павлова и П. А. Финогенов, ДАН **87**, 961 (1952).
27. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова и Г. И. Дистлер, ДАН **82**, 589 (1952).
28. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 1109.
29. В. В. Коршак, Усп. хим. **21**, 121 (1952).
30. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ДАН **77**, 277 (1951).
31. В. В. Коршак и И. А. Грибова, ДАН **82**, 397 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Д. ПЕТРОВ, В. М. МЕЛЕХИН и О. М. НЕФЕДОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ Mg-ХЛОРИЗОБУТЕНИЛА С ЭФИРАМИ ПАЛЬМИТИНОВОЙ И α-ЭТИЛКАПРОНОВОЙ КИСЛОТ

В ряде работ Петрова с сотрудниками [1] показано, что взаимодействие третичных магнийгалоидалкилов (Mg-хлортретичного бутила) с эфирами одноосновных алифатических кислот проходит по так называемой «аномальной» схеме — в сторону кетонов типа $R \cdot CO \cdot R$, а в случае эфиров низкомолекулярных кислот также и в сторону кетонов $R \cdot CO \cdot R_1$ и продуктов их восстановления — вторичных спиртов $R \cdot CHOH \cdot R_1$.

Так же по аномальной схеме реагируют эфиры одноосновных кислот с Mg-галоидизобутилом. Даже метилацетат взаимодействует с $MgBrCH_2 \cdot CH(CH_3) — CH_3$, как показали Шайн и Торнер [2], по схеме:

$$CH_3 \cdot COOCH_3 + MgBr — CH_2 — \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} — CH_3 \rightarrow \left[CH_3 \cdot CO — CH_2 — \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} — CH_3 \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} — CH_3 + (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 — \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2,$$

т. е. с образованием и вторичного спирта $R — CHOH \cdot R_1$ и продукта дегидратационной конденсации кетона $R \cdot CO \cdot R_1$.

Гриньяровы реагенты из галогенидов аллильного типа уже широко изучены в реакциях Гриньяра—Вюрца, причем на обширном материале показано, что использование их вместо соответственных предельных галоидалкилов в реакциях конденсации с предельными галоидалкилами снимает так называемые пространственные трудности и значительно повышает выходы углеводородов желаемых структурных форм [3]. Между тем реакции карбонильных соединений (кетонов и эфиров кислот) с Mg-галоидалкенилами с кратной связью в β-положении почти еще не изучены, хотя заранее ясно, что эти реагенты должны взаимодействовать преимущественно по «нормальной» схеме и предельно снизить объем «аномальных» реакций. В целях восполнения указанного пробела и была проделана настоящая работа. Установлено, что эфир пальмитиновой кислоты реагирует с Mg-хлоризобутенилом преимущественно по нормальной схеме; с выходом в 56% образуется диизобутенилпентадецилкарбинол (по аномальной схеме пальмитон образуется с выходом всего 8%). В случае эфира более низкомолекулярной кислоты — α-этилкапроновой — соответственный третичный спирт получился уже с выходом в 80%, а аномальных продуктов не было выделено. Гидрированием этих спиртов в предельные третичные спирты, дегидратацией этих последних и гидрированием олефинов в парафиновые углеводороды были получены: 2-метил-4-изобутилнонадекан (т. застывания —10°—крист.) и 2-метил-5-этил-4-изо-бутилнонан (т. застывания —90° — стекло).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метил-4-изобутенилнонадецен-1-ол-4 (диизобутенилпентадецилкарбинол). К 125 г (5,14 мол.) магния в 700 мл эфира при перемешивании, по методу Яворского, была прибавлена смесь 453,5 г (1,68 мол.) метилпальмитата и 350 г (3,8 мол.) хлористого изобутенила, растворенных в 1200 мл эфира. После 36-часового нагревания смесь была разложена и после отгонки эфира продукты реакции были разделены фракционировкой под вакуумом. Выделено 165 г (0,61 мол.) фракции с т. кип. 146—156° (3 мм); т. пл. 30° не вошедшего в реакцию метилпальмитата и 210 г фракции с т. кип. 200° (3 мм), что составило 56% на вошедший в реакцию метилпальмитат, n_D^{20} 1,4645; d_4^{20} 0,8582; бромное число по Кауфману найдено 89,96, вычислено 91,27; количество ОН,

по Церевитинову, найдено 5,04%; для $C_{24}H_{46}O$ вычислено 4,85%. Этот третичный спирт чрезвычайно легко (без нагревания) дал фенилуретан с т. пл. 89,5°.

Найдено %: С 79,82; Н 11,23
$C_{31}H_{51}NO_2$. Вычислено %: С 79,26; Н 10,94

После отгонки третичного спирта в колбе оказался твердый осадок; выделенный в количестве 18 г, он имел т. пл. 82°.

Найдено %: С 82,98; Н 13,83
$C_{31}H_{62}O$. Вычислено %: С 82,59; Н 13,86

Был получен оксим с т. пл. 58,5°.

2-Метил-4-изобутилнонадекан. 50 г диизобутенилпентадецилкарбинола, растворенных в 150 мл метилового спирта, были подвергнуты гидрированию над никелем Ренея в автоклаве, сначала при комнатной температуре и давлении 130 атм, затем при температуре до 150°. Через 20 час. автоклав был охлажден, метиловый спирт отогнан. Диизобутилпентадецилкарбинол имел следующие свойства: т. кип. 196° (2 мм); n_D^{20} 1,4545; d_4^{20} 0,8413.

Ланда [4] дегидратировал аналогичные спирты (диэтилпентадецилкарбинол и др.) нагреванием их с $ZnCl_2$ до 120°. По данным окисления дегидратация шла преимущественно в сторону более низкомолекулярных радикалов. Изомерных превращений отмечено не было. Мы попытались тем не менее провести дегидратацию по Хиккинботому [5] нагреванием с уксусным ангидридом и уксуснокислым натрием до 150°. Однако даже при 60-часовом нагревании дегидратация прошла менее, чем на одну треть, т. е. по отношению к высокомолекулярным спиртам метод оказался мало пригодным.

Тогда мы решили получить олефин пиролизом, но не ацетата указанного спирта, а сложного эфира его с более высокомолекулярной α-этилкапроновой кислотой. Однако уже в процессе синтеза сложного эфира вместо этого последнего был получен олефин. 12,2 г диизобутилпентадецилкарбинола с 11 г α-этилкапроновой кислоты (с т. кип. 116—118°) (13 мм) и 1 мл H_2SO_4 кипятились в колбе с обратным холодильником в течение 7 час. При разгонке продуктов реакции под вакуумом была выделена фракция с т. кип. 191—192° (4 мм); n_D^{20} 1,4526; d_4^{20} 0,8033; найдено *MR* 113,17; вычислено *MR* 112,57.

Найдено %: С 85,26; Н 14,79
$C_{24}H_{48}$. Вычислено %: С 85,63; Н 14,37

Гидрирование полученной олефиновой фракции проводилось над никелем Ренея при 130° и начальном давлении водорода в 145 атм в течение 9 час. Гидрюр имел т. кип. 192—193° (3 мм); т. застывания —10° — крист., n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,8013; найдено *MR* 113,76; вычислено *MR* 113,03.

Найдено %: С 85,45; Н 14,62
$C_{24}H_{50}$. Вычислено %: С 85,12; Н 14,88

2-Метил-5-этил-4-изобутенилнонен-1-ол-4. Из α-этилкапроновой кислоты [т. кип. 116—118° (13 мм); n_D^{20} 1,4259; d_4^{20} 0,9072] был получен метиловый эфир этой кислоты с т. кип. 64—67° (14,5 мм); n_D^{20} 1,4142; d_4^{20} 0,8731. К 50 г Mg в 300 мл эфира, по методу Яворского, была прибавлена смесь 45 г метилового эфира α-этилкапроновой кислоты и 144 г хлористого изобутенила, растворенных в 300 мл эфира. После 10-часового нагревания смесь была разложена водой и NH_4Cl. С выходом в 80% был выделен 1,1-диизобутенил-2-этил-2-бутилэтанол с т. кип. 131—132° (10 мм); n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,8674; найдено *MR* 76,12; вычислено *MR* 76,68.

Найдено %: С 80,36; Н 12,41
$C_{16}H_{30}O$. Вычислено %: С 80,60; Н 12,68

Спирт гидрировался в тех же условиях, что и вышеуказанный третичный диолефиновый спирт. Был получен спирт состава $C_{16}H_{34}O$ с т. кип. 124—125° (10 мм); n_D^{20} 1,4463; d_4^{20} 0,8386; найдено *MR* 77,61; вычислено *MR* 77,14.

Найдено %: С 79,28; Н 14,30
$C_{16}H_{34}O$. Вычислено %: С 79,26; Н 14,14

2-Метил-5-этил-4-изобутилнонан. Дегидратация 10 г спирта $C_{16}H_{34}O$ проведена по методу Ланда [4] нагреванием спирта в течение 3 час. при 180° с 1,5 г безвод-

ного хлористого цинка. Была получена смесь олефинов состава $C_{16}H_{32}$ с т. кип. 120° (10 мм); n_D^{20} 1,4429; d_4^{20} 0,7858; найдено *MR* 75,70; вычислено *MR* 75,62.

В результате гидрирования, проводившегося в тех же условиях, которые отмечались выше, был получен парафиновый углеводород с т. кип. 108—109° (10 мм); т. застывания —90°; n_D^{20} 1,4421; d_4^{20} 0,7836.

Найдено %: С 85,19; Н 14,95
$C_{16}H_{34}$. Вычислено %: С 84,85; Н 15,14

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что метилпальмитат реагирует с Mg-хлоризобутенилом преимущественно по нормальной схеме; с выходом 56% образуется диизобутенилпентадецилкарбинол. По аномальной схеме пальмитон образуется всего с выходом 8%.

2. В случае метилового эфира более низкомолекулярной, но разветвленной кислоты — α-этилкапроновой соответственный третичный спирт получается уже с выходом 80%, а аномальные продукты не образуются вовсе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, К. И. Карасев, М. А. Чельцова, ЖОХ 6, 522 (1936); А. Д. Петров, М. С. Малиновский, ЖОХ 7, 565 (1937); А. Д. Петров, Е. Б. Соколова, ЖОХ 8, 199 (1938); А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 347; А. Д. Петров, Н. А. Рослова, ЖОХ 10, 937 (1940); А. Д. Петров, Изв АН СССР, ОХН 1950, 209.
2. H. J. Shine, K. E. Turner, Nature 158, Aug. 3, 170 (1946).
3. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, Усп. хим. 22, 10 (1953).
4. St. Landa, Collection 1 (1930), 520; 2 (1931), 367; 4 (1932), 538.
5. Hickinbottom, Schluchtere, Nature, 19, 155 (1945).

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т-02449 Подписано к печати 6.IV. 1955 г. Тираж 4125 экз. Зак. 1028
Формат бумги 70×108[1]/[16]. Бум. л. 6 Печ. л. 16,44+1 вкл. Уч.-изд. л. 17,6

2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



Цена 16 руб.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1955 г.

на «РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ», *подготовляемый Институтом научной информации Академии наук СССР*

Журнал реферирует материалы из всех отечественных и около 7000 иностранных научных и научно-технических периодических и непериодических публикаций, поступающих из 80 стран мира. В журнале публикуются также данные о новых патентах, книгах и диссертациях.

Журнал рассчитан на широкие круги научных работников, профессорско-преподавательский состав, аспирантов, студентов, работников заводских лабораторий, станций и заповедников, инженерно-технический персонал, а также на преподавателей средних школ.

В настоящее время выпускаются следующие серии «Реферативного журнала»:

Названия серий	Количество номеров в год	Годовая подписная цена
Физика	12	240 р.
Математика	12	91 р. 20 к.
Астрономия и геодезия	12	91 р. 20 к.
Механика	12	91 р. 20 к.
Геология и география	12	240 р.
Биология	24	360 р.
Химия	24	432 р.
Биологическая химия (раздел Реферативного журнала «Химия»)	24	108 р.

Для всех серий «Реферативного журнала» публикуются годовые авторские указатели в последнем номере каждой серии. Предметные указатели выходят отдельным изданием за дополнительную плату.

За 1953—1954 гг. предметные указатели выйдут в середине 1955 г.

Подписная цена на предметные указатели к сериям «Реферативного журнала»:

Указатели к сериям	За годы	Цена
Физика	1954	78 р.
Математика	1953—1954	32 р.
Астрономия и геодезия	1953—1954	32 р.
Механика	1953—1954	32 р.
Химия	1953—1954	100 р.

Подписка принимается с первого номера каждой серии городскими и районными отделами «Союзпечати», отделениями и агентствами связи, магазинами «Академкнига», а также конторой «Академкнига» по адресу: Москва, Пушкинская ул., д. 23.